

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 318**

51 Int. Cl.:

C07G 1/00 (2011.01)

D21C 11/00 (2006.01)

D21C 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2011** **E 11832197 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016** **EP 2627659**

54 Título: **Método continuo para la precipitación de lignina a partir de licor negro**

30 Prioridad:

11.05.2011 FI 20115452

15.10.2010 FI 20106073

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

12.09.2016

73 Titular/es:

UPM-KYMMENE CORPORATION (100.0%)

Alvar Aallon katu 1

00100 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

MIETTINEN, MAUNO

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 582 318 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 continuo para la precipitación de lignina a partir de licor negro

5 Campo y antecedentes de la invención

[0001] Esta invención se refiere a un método continuo para la precipitación de lignina a partir del licor negro, método en el cual el pH del licor negro se reduce hasta el punto de precipitación de la lignina y la lignina precipitada se separa del licor negro. La invención se refiere también a un aparato para la precipitación de lignina.

10

[0002] La lignina es el segundo biopolímero más general en el mundo después de la celulosa. Químicamente, es un polifenol altamente ramificado que es una sustancia amorfa de estructura irregular, unida muy de cerca a fibras de madera y difícil de separar en el procesamiento de la madera. En la preparación de pasta química, la lignina se separa de las fibras de madera durante la cocción de la pasta, con lo que se disuelve en el líquido de cocción. El licor negro obtenido en la cocción de sulfato contiene productos químicos de cocción, lignina disuelta de la madera y otras sustancias disueltas de la madera. Cuando la lignina se disuelve en la cocción del sulfato, su estructura también se altera respecto a la lignina nativa.

15

[0003] Al ser la lignina un biopolímero orgánico que contiene una gran cantidad de carbono, la lignina tiene un poder calorífico y la lignina que permanece en el licor negro tradicionalmente se ha llevado a combustión en la caldera de sosa de la fábrica de pasta para producir calor y electricidad. La lignina también puede separarse del licor negro y usarse para la fabricación de diferentes productos químicos. Como se están desarrollando métodos de síntesis o se están descubriendo nuevas aplicaciones de uso, la importancia de la lignina como materia prima en diferentes productos puede crecer, con lo que la lignina se separará en una mayor cantidad para procesamiento adicional. Por lo tanto, se han desarrollado diferentes métodos para separar la lignina del licor negro.

25

[0004] Un método general para la separación de lignina es por precipitación. La lignina permanece disuelta dentro del intervalo de pH altamente alcalino del licor negro. Cuando el pH disminuye por debajo de 10, la mayor parte de la lignina precipita puesto que los grupos hidroxilo fenólicos que contiene se neutralizan. Puesto que la precipitación de la lignina está basada en la reducción de su solubilidad a medida que disminuye el pH, cualquier agente acidificante de disminución del pH, por ejemplo ácido sulfúrico o dióxido de carbono, se usa como un producto químico de precipitación que se añadirá al licor negro. Puesto que el licor negro en el que ha precipitado la lignina se devuelve a la circulación química de la fábrica de pasta, el uso de ácido genera sustancias que interfieren con los equilibrios químicos de la circulación. Por lo tanto, el dióxido de carbono es un producto químico de precipitación ampliamente usado que conduce a licor negro en un estado gaseoso. La lignina precipitada puede separarse del licor negro por filtración.

30

[0005] Se conoce a partir de la publicación internacional WO2009/104995 un método para la precipitación de lignina, en el que la lignina se precipita en licor negro preferentemente usando dióxido de carbono. La precipitación típicamente va seguida de un "envejecimiento" o etapa de "maduración" cuya intención es elevar el tamaño de partícula de la lignina precipitada antes de separarla por filtración, preferentemente por filtración a presión. Después de la filtración, la lignina se lava mediante un filtrado obtenido a partir de una etapa posterior de resuspensión y filtración, ajustándose la potencia iónica y el pH del filtrado, si fuera necesario.

40

[0006] Se han divulgado también métodos para la precipitación y separación de lignina a partir de licor negro por acidificación en las publicaciones internacionales WO2006/031175 y WO2006/038863.

45

[0007] Estas tres patentes se centran en la filtración y lavado de la lignina obtenida y en la circulación de diferentes soluciones. Además, puede concluirse que usan un reactor discontinuo para precipitar la lignina.

50

[0008] La publicación internacional WO2008/079072 divulga un método en el que la lignina se precipita a partir de un flujo de licor negro obtenido de la planta de evaporación reduciendo el pH por debajo de 10,5, usando dióxido de carbono. La lignina precipitada se lava en al menos una etapa mediante una solución de lavado que incluye iones calcio y magnesio para reemplazar el sodio, tal como para obtener lignina que tiene un bajo contenido de sodio.

55

[0009] Se conoce a partir de la patente US 2623040 un método en el que la lignina se precipita a partir de licor negro, conduciendo en primer lugar los gases de combustión en una dirección en flujo en contracorriente respecto al licor negro a través de dos columnas, después de lo cual el licor negro así acidificado se calienta hasta una temperatura de más de 75 °C y se le proporciona un mezclado moderado dejándolo que fluya a través de un calentador tubular en el que la presión se mantiene constante y por encima de la presión de vapor correspondiente a la temperatura. La descripción de la patente divulga que el licor negro se conduce realmente a través de una bobina calentada externamente. Cuando el licor negro así procesado finalmente se enfría, se obtiene lignina coagulada que se filtra fácilmente. Se menciona particularmente en la patente que la intensidad de mezclado, que se expresa como el número de Reynolds, afecta al tamaño de las partículas coaguladas y, de acuerdo con los ensayos, los números de Reynolds de más de 2000 (correspondientes a turbulencia) dieron como resultado tamaños de partícula tan

60

65

pequeños (de 1 a 7 μm) que la lignina era prácticamente imposible de filtrar.

[0010] El artículo de R. Alén, E.Sjöström, P.Vaskikari "Carbon dioxide precipitation of lignin from alkaline pulping liquors" Cellulose Chemistry Technol., 19 537-541 (1985) divulga el procesamiento de licor negro en un autoclave a una presión de aproximadamente 800 kPa (aproximadamente 8 bar), en el que las muestras de licor negro se saturaron con dióxido de carbono para que tuvieran un pH final de 8,7 después de un tratamiento de 60 minutos. La lignina así precipitada se separó por centrifugación. Se descubrió que la carbonatación llevada a cabo a una alta presión aumentaba el rendimiento de licor negro. El dispositivo empleado era un autoclave de laboratorio normal, en el que la presión se disminuyó lentamente antes de abrir el autoclave y extraer las muestras, y es comparable con un proceso discontinuo. La publicación analiza factores que afectan a la precipitación de lignina y no divulga un proceso industrial.

[0011] El artículo de J. F. Howell, R.W.Thring "Hardwood lignin recovery using generator waste acid. Statistical analysis and simulation" Ind. Eng. Chem. Res., 39 2534-2540 (2000) modela, en base a ensayos de laboratorio, la precipitación de lignina mediante el ácido residual obtenido de la producción de dióxido de cloro. En las conclusiones, se establece que, para la filtrabilidad de la lignina precipitada, se prefiere usar una velocidad de mezclado tan pequeña como sea posible en el proceso.

[0012] El inconveniente del proceso discontinuo es el gran recipiente de reacción que requiere y la necesidad de dirigir el sulfuro de hidrógeno separado del licor negro en conexión con su acidificación, tal como para no constituir un peligro. Si se usa dióxido de carbono como el agente acidificante, que se prefiere para el equilibrio químico de la fábrica de pasta, la acidificación tarda mucho tiempo en un recipiente de tamaño normal. Los tiempos de reacción para la precipitación de lignina son de al menos 30 minutos, después de lo cual hay aún una etapa de envejecimiento. Tal proceso discontinuo no permite cambios rápidos en las condiciones de proceso.

[0013] Se han divulgado también métodos continuos, un ejemplo de los cuales es la patente de Estados Unidos 2623040 mencionada anteriormente. Sin embargo, hasta la fecha, no se ha divulgado un método en el que pudieran producirse continuamente partículas suficientemente grandes para la separación de lignina, por ejemplo partículas aglomeradas, con un tiempo de permanencia corto. Después de la acidificación, se efectúe ésta o no con dióxido de carbono o ácido, tradicionalmente hay lo que se ha denominado una etapa de "envejecimiento" donde el tamaño de partícula se ha dejado crecer para separar más fácilmente la lignina precipitada del licor negro para un procesamiento posterior. Este también es el caso en el tratamiento divulgado en la patente de Estados Unidos 2623040 mencionada anteriormente en el calentador tubular después de la acidificación. Tales etapas de post-procesamiento requieren recipientes de proceso y otros dispositivos adicionales, y los tiempos de permanencia resultan largos.

[0014] A partir del documento US 3223697 se conoce un método para producir lignina precipitada.

Sumario de la invención

[0015] El objetivo de la invención es divulgar un método para la producción continua de lignina que tenga un tamaño de partícula adecuado, con un tiempo de permanencia corto, a una escala industrial. Otro objetivo de la invención es divulgar un método continuo para el procesamiento continuo de grandes cantidades de licor negro con bajos costes operativos que permiten cambios rápidos en las condiciones del proceso.

[0016] Para conseguir este objetivo, el método se caracteriza principalmente por que

- el licor negro se hace fluir como un flujo presurizado en un reactor con un tiempo de permanencia de menos de 300 s,
- se conduce un agente acidificante al flujo, seleccionado del grupo de dióxido de carbono, ácido y sus combinaciones, en uno o más sitios de alimentación para reducir el pH del licor negro,
- el pH se deja disminuir en el flujo presurizado hasta el punto de precipitación de la lignina por el efecto del agente acidificante,
- la presión del flujo presurizado se libera repentinamente, y
- las partículas de lignina se separan del licor negro.

[0017] El método proporciona tal lignina precipitada con un corto tiempo de permanencia en el reactor, preferentemente un reactor tubular, que es adecuado, en términos de su tamaño de partícula, para separarla directamente por un método de separación tradicional y que no necesita envejecimiento.

[0018] Las realizaciones preferidas de la invención se divulgan en las reivindicaciones dependientes adjuntas y en la siguiente descripción.

Breve descripción de los dibujos

[0019] En la siguiente sección, la invención se describirá en detalle con referencia a los dibujos adjuntos, en los que

- 5 La Figura 1 ilustra el método de un diagrama de flujo del proceso,
Las Figuras 2 a 4 muestran muestras de lignina precipitadas con diferentes métodos, y
La Figura 5 ilustra una realización del método como un diagrama de flujo de proceso.

Descripción detallada de la invención

- 10 [0020] En esta descripción, los siguientes términos tienen los significados divulgados a continuación.

[0021] Lignina se refiere a lignina nativa (lignina fijada a material de madera), lignina disuelta en una solución o lignina precipitada, dependiendo del contexto. Las ligninas mencionadas anteriormente no necesariamente son
15 químicamente similares entre sí.

[0022] Licor negro se refiere a una solución acuosa básica obtenida de la cocción de la pasta de sulfato en la que la lignina fijada al material de madera se ha disuelto en relación con la cocción del material de madera en la fabricación de pasta química derivada de fibras de madera del material de madera. Esta solución puede obtenerse tal cual de la
20 cocción o puede concentrarse (obtenerse de la planta de evaporación).

[0023] La acidificación se refiere a la reducción del pH de un líquido, en este caso licor negro, añadiendo un agente acidificante en el líquido.

25 [0024] El agente acidificante es cualquier agente que, en un estado sólido, líquido o gaseoso, reduzca el pH de un líquido cuando se añade al mismo.

[0025] El punto de precipitación de la lignina se refiere al pH del licor negro al cual precipita la lignina. Puede variar de acuerdo con el rendimiento de lignina deseado y no tiene un valor absoluto único.

30 [0026] Las partículas de lignina se refieren a partes de lignina en un estado sólido que son separables de una fase líquida por los métodos de separación descritos a continuación. El tamaño de las partículas de lignina puede variar y pueden ser partículas individuales formadas en la precipitación o aglomerados de tales partículas individuales.

35 [0027] La separación de la lignina precipitada se refiere a un método de separación mediante el cual las partículas de lignina sólidas pueden separarse de un líquido, tal como filtración y centrifugación.

[0028] La Figura 1 ilustra el método de acuerdo con la invención como un diagrama de flujo de proceso. Introduce también las partes del aparato que llevan a cabo el método.

40 [0029] El aparato incluye un recipiente de licor negro 1 provisto de una mezcladora, en la que se alimenta el licor negro obtenido de la cocción de la pasta. Además de disolver la lignina, el licor negro incluye productos químicos de cocción y otras sustancias disueltas del material de madera en la cocción. El licor negro contiene, por ejemplo, sodio, hidróxido, sulfuro de hidrógeno e iones sulfuro. Sin embargo, la composición del licor negro varía,
45 dependiendo de la especie de madera y del proceso. El licor negro puede extraerse en el recipiente de licor negro en una concentración adecuada del licor negro obtenido después de la cocción o de la planta de evaporación de licor negro. Parte del licor negro puede dirigirse a la precipitación de lignina y devolverse de vuelta tras la separación de la lignina, con lo que fluye con el resto del licor negro a través de la planta de evaporación para ser sometido a combustión en la caldera de sosa.

50 [0030] El recipiente de licor negro 1 está conectado a través de una bomba P a un reactor tubular 2 que incluye al menos un sitio de alimentación de agente acidificante 2a. El sitio de alimentación de agente acidificante 2a está dispuesto sobre la pared del reactor tubular 2 e incluye un dispositivo de alimentación adecuado, tal como una boquilla, para conducir al agente acidificante al reactor tubular y al flujo que pasa a través del mismo. La boquilla
55 está conectada mediante una línea a una fuente del agente acidificante, por ejemplo un recipiente que contiene el agente acidificante. En la Figura 1, hay más de uno de estos sitios de alimentación 2a de agente acidificante dispuestos a una distancia entre sí en la dirección de flujo determinada por el reactor tubular 2. Dispuesta detrás de cada sitio de alimentación de agente acidificante 2a hay una mezcladora estática 2b. Además, el reactor tubular incluye al menos un sitio de medición de pH y temperatura 2c y un medidor de flujo 2d. Puede haber también más de
60 uno de estos dispuestos a una distancia entre sí, como en la Figura 1.

[0031] El reactor tubular 2 incluye una parte presurizada que comienza desde la bomba P y termina en una o más válvulas de liberación de presión 3. Dentro de esta parte, el licor negro fluye como un flujo presurizado. Hay dos válvulas de liberación de presión 3 en serie en la Figura 1 y están dispuestas para reducir la presión del licor negro
65 que fluye en el reactor tubular 2 a presión atmosférica. Las válvulas de la figura están dispuestas gradualmente para

reducir la presión, pero la reducción puede llevarse a cabo también usando una única válvula. Sin embargo, el cambio de presión desde la presión del reactor tubular a presión atmosférica es brusco, independientemente del número de válvulas. Preferentemente, el diámetro del tubo es mayor después de las válvulas de liberación de presión 3. De esta manera, se proporcionan condiciones de mezclado intensivo inmediatamente después de la caída de presión cuando el licor negro se descarga desde una pequeña abertura a un espacio abierto.

[0032] El reactor tubular termina en un recipiente de aireación 4, cuya parte inferior está provista de un aireador 4a, mediante el cual el sulfuro de hidrógeno desarrollado a partir del licor negro debido a la disminución del pH puede separarse como un gas junto con el aire de aireación y conducir a la retirada de gas (no mostrada) de manera que no se liberará al aire ambiente. El recipiente de aireación 4 actúa también como un recipiente de equilibrado desde el cual el licor negro que incluye lignina precipitada puede extraerse para procesamiento adicional, es decir, separación 6 de lignina, a través de un tubo 5. El licor negro del cual se ha separado la lignina precipitada puede devolverse al procesamiento de licor negro en la fábrica de pasta, por ejemplo a la planta de evaporación.

[0033] El licor negro fluye desde el recipiente de licor negro 1 bombeado por la bomba P a lo largo de la parte presurizada del reactor tubular 2 en el que el agente acidificante se conduce al licor negro en uno o más sitios de alimentación de agente acidificante 2a, y el flujo del licor negro se mezcla después de cada sitio de alimentación. Cuando el pH cae al punto de precipitación de la lignina debido al agente acidificante (un valor por debajo de 11,5), la lignina empieza a precipitar en el licor negro en la parte presurizada del reactor tubular 2. Se consigue un buen rendimiento de lignina cuando el pH cae a 10 o menor. La lignina precipitada se lleva al recipiente de aireación 4 con el flujo de licor negro.

[0034] A continuación, se presentan las condiciones usadas para la precipitación de lignina con más detalle. El licor negro se conduce al reactor tubular 2 a una temperatura que preferentemente está en el intervalo de 60 a 85 °C, más preferentemente en el intervalo de 60 a 80 °C, en el intervalo de 65 a 80 °C o en el intervalo de 65 a 75 °C. El licor negro puede tener ya esta temperatura después de la cocción o evaporación, con lo que no necesita calentarse o enfriarse. Debido al corto tiempo de permanencia, no hay tiempo para que el licor negro se enfríe sustancialmente en el reactor tubular. La presión del proceso en la parte presurizada del reactor tubular 2 preferentemente está en el intervalo de 200 a 1000 kPa de sobrepresión (de aproximadamente 2 a 10 bar), más preferentemente de 400 a 700 kPa o de 300 a 600 kPa. Para la precipitación, la sobrepresión puede ser también mayor de 1000 kPa, pero esto aumenta los costes de producción del reactor.

[0035] El agente acidificante es dióxido de carbono que se conduce en un estado gaseoso a alta presión usando una boquilla adecuada al sitio de alimentación 2a en el flujo presurizado de licor negro. El dióxido de carbono puede conducirse desde una fuente de dióxido de carbono, por ejemplo un recipiente de dióxido de carbono, a la boquilla a través de una línea que incluye un dispositivo de ajuste, por ejemplo una válvula, para ajustar el flujo, y que puede controlarse mediante un accionador que puede estar conectado al control automático del aparato. Otra alternativa es usar ácido o una combinación de ácido y dióxido de carbono como el agente acidificante. En una realización alternativa, el agente acidificante empleado puede ser una combinación de ácido y dióxido de carbono que incluye dióxido de carbono del 1 al 30 %, más preferentemente del 15 al 25 %. El ácido empleado puede ser ácido sulfúrico o sesquisulfato ácido de sodio producido como un producto secundario de la producción de dióxido de cloro, u otro ácido adecuado, con el fin de uso o sus combinaciones. Dispuesta después del sitio de alimentación hay una mezcladora estática 2b que es una estructura localizada entre los dos tubos del reactor tubular, que dirige el flujo en direcciones diferentes de la dirección principal del mismo, que proporciona al flujo de licor negro un mezclado intensivo de altas fuerzas de cizalla y turbulencia y, al mismo tiempo, el mezclado del dióxido de carbono y además su disolución uniforme en el flujo. Pueden usarse las mezcladoras estáticas conocidas.

[0036] Otra alternativa es reemplazar la mezcladora estática 2b con el mezclado proporcionado por de por sí por el agente alimentado al sitio de alimentación 2a en el flujo. Cuando el dióxido de carbono se conduce con una presión suficientemente alta al sitio de alimentación 2a en el flujo de licor negro perpendicularmente a la dirección de flujo de licor negro, este proporciona el mezclado del flujo con altas fuerzas de cizalla a través de su área de sección transversal de flujo y turbulencia y, al mismo tiempo, el mezclado del dióxido de carbono uniformemente en el flujo. Si fuera necesario, para mejorar el mezclado, el dióxido de carbono puede conducir al sitio de alimentación 2a desde lados diferentes, por ejemplo a intervalos específicos, mediante boquillas dispuestas en la circunferencia del tubo del reactor tubular. En el diagrama de flujo del proceso de la Figura 1, las combinaciones del sitio de alimentación 2a y la mezcladora estática 2b pueden reemplazarse con el simple mezclado proporcionado por la alimentación del agente acidificante que se va al sitio de alimentación 2a. La unidad de mezclado puede consistir también en un aparato con corto tiempo de permanencia mediante el cual se proporcionan fuerzas de alta cizalla.

[0037] El mezclado turbulento puede obtenerse también mediante un flujo secundario 10 dirigido desde el flujo presurizado del reactor 2 que se conduce de vuelta al reactor a través de una bomba auxiliar 10a. El agente acidificante puede alimentarse a este flujo secundario, con lo que el flujo secundario fluye hacia el reactor en el mismo sitio de alimentación 2a que el agente acidificante, o el agente acidificante y el flujo secundario se alimentan al reactor 2 por separado el uno del otro. Este tipo de dispositivo de alimentación y mezcladora combinadas se conoce por ejemplo con la marca TrumpfJet®.

[0038] La disolución de dióxido de carbono en agua y líquidos acuosos se ve potenciada bajo presión, con lo que es preferible usar tal reactor tubular 2, en el que el licor negro puede hacerse fluir a una alta presión adecuada.

[0039] El reactor tubular 2 incluye, después de cada sitio de alimentación de agente acidificante 2a y la siguiente mezcladora estática 2b (si se usa), un sitio de medición de pH y temperatura 2c, en el que están dispuestos los sensores que miden el pH y la temperatura del licor negro. Mediante el pH medido, la cantidad de alimentación del agente acidificante en el sitio de alimentación 2a puede ajustarse, por ejemplo, para mantener un valor preestablecido determinado para el sitio de medición 2c. El sitio de alimentación 2a puede incluir un sensor que mide la cantidad de agente acidificante que se ha alimentado de manera que sea capaz de supervisar el consumo del mismo. En la Figura 1, la unidad de ajuste 1 está indicada con el número de referencia 7. La figura muestra también datos de las líneas de transferencia 8 entre la unidad de ajuste 7 y los sensores que miden el pH, y las líneas de transferencia de datos 9 para enviar mensajes de control generados en base a los datos de medición de la unidad de ajuste 7 a los accionadores controlando la alimentación del agente acidificante. Es un bucle de control cerrado mediante el cual puede realizarse el control de retroalimentación de acuerdo con principios de control normales.

[0040] Si hay dos o más sitios de alimentación de agente acidificante secuenciales 2a en la parte presurizada del reactor tubular 2, la medición del agente acidificante puede dividirse uniformemente para la longitud del reactor tubular, de manera que nuevas cantidades de lignina siempre precipitan a partir del licor negro después de cada sitio de alimentación 2a.

[0041] Usando dióxido de carbono como el agente acidificante, el pH del licor negro en el reactor tubular puede bajarse de 12 al intervalo de 9 a 10, mediante lo cual se proporciona una precipitación y un rendimiento de lignina suficientemente buenos. Si se usa ácido como el agente acidificante, el pH puede hacerse más bajo y el rendimiento de lignina mejora, pero el pH del licor negro que hay que devolver al proceso también se reduce. Para poder devolver licor negro al proceso, el pH del mismo debe elevarse al nivel original añadiendo hidróxido de sodio que debe añadirse, en este caso, excesivamente respecto al proceso que usa dióxido de carbono como el agente acidificante.

[0042] La parte esencial del método es la rápida liberación de la presión efectuada en el extremo de una parte presurizada del reactor tubular 2 en las válvulas de liberación de presión 3, es decir, la caída de la presión que era predominante en la parte presurizada a presión atmosférica. Esto proporciona al licor negro un efecto de mezcla intensivo, un mezclado "ultrarápido" después del cual la lignina precipitará completamente y se aglomerará en partículas suficientemente grandes, tal como para separarse fácilmente del licor negro. La caída rápida de la presión efectuada al final de la parte presurizada, es decir, la liberación de la presión proporciona simultáneamente el mezclado de licor negro y la aglomeración de partículas de lignina.

[0043] Si se usó dióxido de carbono como el agente acidificante, el dióxido de carbono disuelto en el licor negro a presión también se libera rápidamente en un estado gaseoso, potenciando el mezclado del licor negro y la aglomeración de lignina.

[0044] Gracias al rápido aumento en el tamaño de partícula de lignina, el tiempo de permanencia del licor negro en el reactor tubular 2 (en la parte presurizada de la bomba P a la válvula de liberación de presión 3) puede mantenerse corto, incluso menor de 300 s, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 300 s, más adecuadamente de 10 a 100 s. El caudal volumétrico de licor negro producido por la bomba P se ajusta al volumen del reactor tubular 2, de manera que se consiguen los tiempos de permanencia mencionados anteriormente. El corto tiempo de permanencia consigue rápidos cambios en los parámetros del proceso que dan como resultado variaciones en la calidad de licor negro.

[0045] Las partículas de lignina precipitadas forman partículas más grandes, "aglomerados", en el licor negro que pueden separarse fácilmente del licor negro. El método de separación es preferentemente filtración a presión. En la filtración a presión, la "torta" formada por las partículas de lignina puede prepararse por secado del filtrado y el licor negro restante en la lignina puede lavarse más fácilmente y retirarse, y la torta puede lavarse mientras se dispone en el filtro de presión. Después de la filtración a presión, se realiza un lavado ácido, si fuera necesario, donde se reducen las concentraciones de sodio y otros componentes inorgánicos que permanecen en la lignina. Gracias a la separación sólido-líquido eficaz de la filtración a presión, se consume ácido en una cantidad minoritaria por que la proporción de licor negro residual que consume el ácido se ha minimizado. En el esquema de la Figura 1, el filtro de presión sigue al recipiente de aireación 4. Preferentemente, dispuesto entre el recipiente de aireación y el filtro de presión hay aún un dispositivo de concentración, por ejemplo una centrifuga u otro separador, mediante el cual la concentración de partículas de lignina en el licor negro puede elevarse. La etapa de separación donde la lignina se separa del licor negro generalmente se indica con el número de referencia 6.

[0046] La siguiente tabla compara el método continuo rápido de acuerdo con la invención usando el reactor tubular presurizado (precipitación continua rápida, tiempo de permanencia de 50 a 100 s) y un reactor discontinuo (precipitación discontinua lenta) con el tiempo de permanencia lento tradicional (60 min) sin envejecimiento y con envejecimiento durante 13 días.

[0047] La materia prima era el mismo licor negro (licor intermedio) y la precipitación empleaba 100 % de CO₂. La temperatura de precipitación era de aproximadamente 68 a 70 °C y el pH de precipitación era de 9,2 a 9,3. Asimismo, en el reactor discontinuo, había que tener cuidado de que el CO₂ gaseoso no se escapara del reactor.

Parámetro	Unidad	Precipitación continua rápida, sin envejecimiento	Precipitación discontinua lenta, sin envejecimiento	Precipitación discontinua lenta, envejecimiento 13 días
Consumo de CO ₂	kg CO ₂ /t licor negro	34	80	80
Recuperación de lignina de 203 nm basada en análisis de la solución	%	65,5	46,3	49,8
Recuperación de lignina de 203 nm basada en sólidos filtrados	%	64,1	22,3	65,3
Recuperación de lignina de 280 nm basada en análisis de solución	%	69,5	52,2	58,5
Recuperación de lignina de 280 nm basada en sólidos filtrados	%	75,1	24,2	70,8

5

[0048] La tabla muestra que el rendimiento de lignina es claramente mejor en comparación con los procesos discontinuos, que lo que se pone de manifiesto por el coste químico reducido/tonelada de lignina. Es necesario devolver una menor cantidad de licor negro al procesamiento del licor negro y este contiene menos lignina. En su conjunto, este proporciona menos carga a la planta de evaporación y la caldera de sosa. El corto tiempo de permanencia continuo en el reactor tubular también consume una cantidad considerablemente menor de energía para mezclado que el reactor discontinuo lento.

10

[0049] Las Figuras 2 a 4 muestran la forma preferida de las partículas de lignina que se quiere conseguir con la invención. La Figura 2 es una imagen SEM (2500x) de lignina precipitada por el método de acuerdo con la invención usando dióxido de carbono, la Figura 3 es una imagen SEM (2500x) de lignina precipitada lentamente usando bisulfito sódico y envejecida durante una noche y la Figura 4 es una imagen SEM (2500x) de lignina precipitada lentamente en un proceso discontinuo usando dióxido de carbono, con envejecimiento de 13 días.

15

[0050] Por la precipitación "rápida" de acuerdo con la invención (tiempo de permanencia de menos de 300 s) usando dióxido de carbono como el agente acidificante, es sorprendentemente posible obtener lignina en la que las partículas pequeñas precipitadas de un diámetro de menos de 2 µm forman aglomerados de decenas de partículas que son fácilmente separables, gracias a sus tamaños, del licor negro, por ejemplo por filtración. Cuando el agente acidificante es bisulfito sódico y la precipitación se realiza lentamente y la lignina precipitada se envejece, también es posible conseguir aglomerados formados mediante las partículas. Por un lado, cuando el agente acidificante es dióxido de carbono y la precipitación se realiza lentamente y la lignina precipitada se envejece, el tamaño de las partículas de lignina obtenida crece sin aglomeración.

20

25

[0051] Por inspección visual de las muestras de lignina precipitadas, puede establecerse que, cuando se usó dióxido de carbono como el agente acidificante con el método rápido de acuerdo con la invención, la lignina precipitada también es de color más claro (marrón claro) que la lignina precipitada lentamente con dióxido de carbono (marrón oscuro). Probablemente, la mayor claridad es un resultado de la dispersión de luz mejorada cuando las partículas pequeñas dispersan la luz de una forma óptima de los aglomerados. Esto es beneficioso si la intención es usar lignina en materiales compuestos pero no proporcionar demasiado color.

30

[0052] La Figura 5 presenta una realización de acuerdo con la invención como un diagrama de flujo del proceso donde la lignina se precipita a partir del licor negro. El aparato de la Figura 5 incluye, como en la Figura 1, un recipiente de licor negro 1, un reactor tubular 2 con sitios de alimentación de un agente acidificante 11 y válvulas de liberación de presión 3. Además, el aparato incluye, como en la Figura 1, un recipiente de aireación 4 y una etapa de separación de lignina 6 a la cual se conduce el licor negro que contiene lignina desde el recipiente de aireación a través de un tubo 5. La etapa de separación 6 empleada es filtración a presión. El aparato de la Figura 5 también incluye un intercambiador de calor 12 que está dispuesto después del reactor tubular 2 y las válvulas que liberan presión 3 para enfriar el licor negro que contiene lignina antes de la filtración. El enfriamiento puede efectuarse mediante agua sin procesar, con lo que el agua sin procesar calentada en conexión con esto puede utilizarse en otras etapas del proceso u otros procesos. En lugar del intercambiador de calor, el licor negro que contiene lignina puede enfriarse después de la liberación de presión por otros medios o dispositivos adecuados que enfrían rápidamente el licor negro a la temperatura deseada. La temperatura del licor negro que fluye desde el reactor

35

40

45

tubular y las válvulas de liberación de presión típicamente está en el intervalo de aproximadamente 75 a 80 °C. En una realización preferida, el licor negro se enfría a una temperatura de 40 a 60 °C, más preferentemente a una temperatura de 45 a 55 °C. De esta manera, se consigue una buena filtrabilidad. Otro efecto técnico es que, en este caso, no se necesita un largo tiempo de permanencia entre la liberación de presión y la filtración. Preferentemente, un tiempo de permanencia de menos de 30 min es suficiente desde la reducción de temperatura hasta la filtración. Otro efecto técnico es que no se necesita el recipiente de envejecimiento antes de la filtración.

- 10 **[0053]** La invención no está limitada a la descripción anterior, pero puede aplicarse dentro del alcance de la idea inventiva presentada en las reivindicaciones. El agente acidificante empleado puede ser cualquier agente que contenga dióxido de carbono. Este agente es preferentemente dióxido de carbono puro para reducir el pH de una forma tan eficaz como sea posible respecto a la cantidad disuelta de gas. Como alternativa, puede usarse ácido o una combinación de ácido y dióxido de carbono. Asimismo, pueden usarse otros métodos de filtración aparte de filtración a presión y pueden ser posibles otros métodos de separación aparte de filtración.
- 15 **[0054]** El aparato de la Figura 1 o la Figura 5 se localiza más preferentemente en la fábrica de pasta, porque en este caso puede conectarse fácilmente al proceso de fabricación de pasta química. El aparato, por ejemplo, puede usar parte del licor negro producido por la cocción de la pasta como materia prima y el licor negro puede devolverse desde la misma de vuelta al procesamiento de licor negro después de la separación de la lignina.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la precipitación continua de lignina a partir de licor negro, método en el cual el licor negro se proporciona para que fluya como un flujo presurizado, el pH del licor negro se reduce hasta el punto de precipitación de la lignina conduciendo un agente acidificante al flujo de licor negro, y la lignina precipitada se separa del licor negro, **caracterizado por que**
 - el licor negro se proporciona de manera que fluya en un reactor (2) con un tiempo de permanencia de menos de 300 s,
 - un agente acidificante seleccionado del grupo de dióxido de carbono, ácido y sus combinaciones se conduce al flujo en uno o más sitios de alimentación (2a),
 - el pH se deja disminuir por el efecto del agente acidificante en el flujo presurizado al punto de precipitación de la lignina,
 - la presión del flujo presurizado se libera bruscamente, y
 - las partículas de lignina se separan del licor negro.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el flujo presurizado de licor negro se mezcla de una manera turbulenta después de la adición del agente acidificante para mezclar el agente acidificante en el flujo.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** el flujo presurizado de licor negro se mezcla mediante una mezcladora estática (2b).
4. El método de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** el flujo presurizado de licor negro se mezcla mediante dióxido de carbono para alimentarlo como agente acidificante al flujo y/o mediante un flujo secundario separado del flujo presurizado y se conduce de vuelta al flujo.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el flujo presurizado de licor negro se proporciona a una sobrepresión de 200 a 1000 kPa en el reactor (2).
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el licor negro que contiene lignina se enfría a una temperatura de 40 a 60 °C después de la liberación de presión.
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la lignina se separa del licor negro por filtración a presión.
8. Un aparato para la precipitación continua de lignina a partir de licor negro, que comprende un reactor y medios para conducir un agente acidificante al reactor, **caracterizado por que** el reactor es un reactor continuo (2) que incluye una parte presurizada en la que el licor negro se dispone para fluir como un flujo presurizado, la parte presurizada incluye uno o más sitios de alimentación de agente acidificante (2a) que están conectados a una fuente de agente acidificante para conducir el agente acidificante al flujo presurizado en dicho uno o más sitios de alimentación de agente acidificante (2a), y la parte presurizada termina en una válvula de liberación de presión (3) que está dispuesta para liberar la presión del flujo presurizado.
9. El aparato de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que**, dispuesta después del sitio de alimentación de agente acidificante (2a) en el reactor (2), hay una mezcladora estática (2b) que está colocada para proporcionar un mezclado turbulento del flujo.
10. El aparato de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** el agente acidificante y/o un flujo secundario separado del flujo presurizado se disponen para conducirse al flujo presurizado en un sitio de alimentación (2a) a una presión tal que proporciona un mezclado turbulento del flujo.
11. El aparato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 8 a 10, **caracterizado por que** comprende un filtro que está dispuesto para separar las partículas de lignina del licor negro.
12. El aparato de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** el filtro es un filtro de presión.
13. El aparato de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12, **caracterizado por que**, antes del filtro, hay un dispositivo de concentración, tal como una centrífuga, que está colocada para elevar la proporción de partículas de lignina en el licor negro.
14. El aparato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 8 a 13, **caracterizado por que** comprende medios de enfriamiento (12) para enfriar el licor negro que contiene lignina y los medios de enfriamiento están dispuestos después de la válvula de liberación de presión (3).

15. El aparato de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** los medios de enfriamiento empleados para enfriar el licor negro son un intercambiador de calor (12).

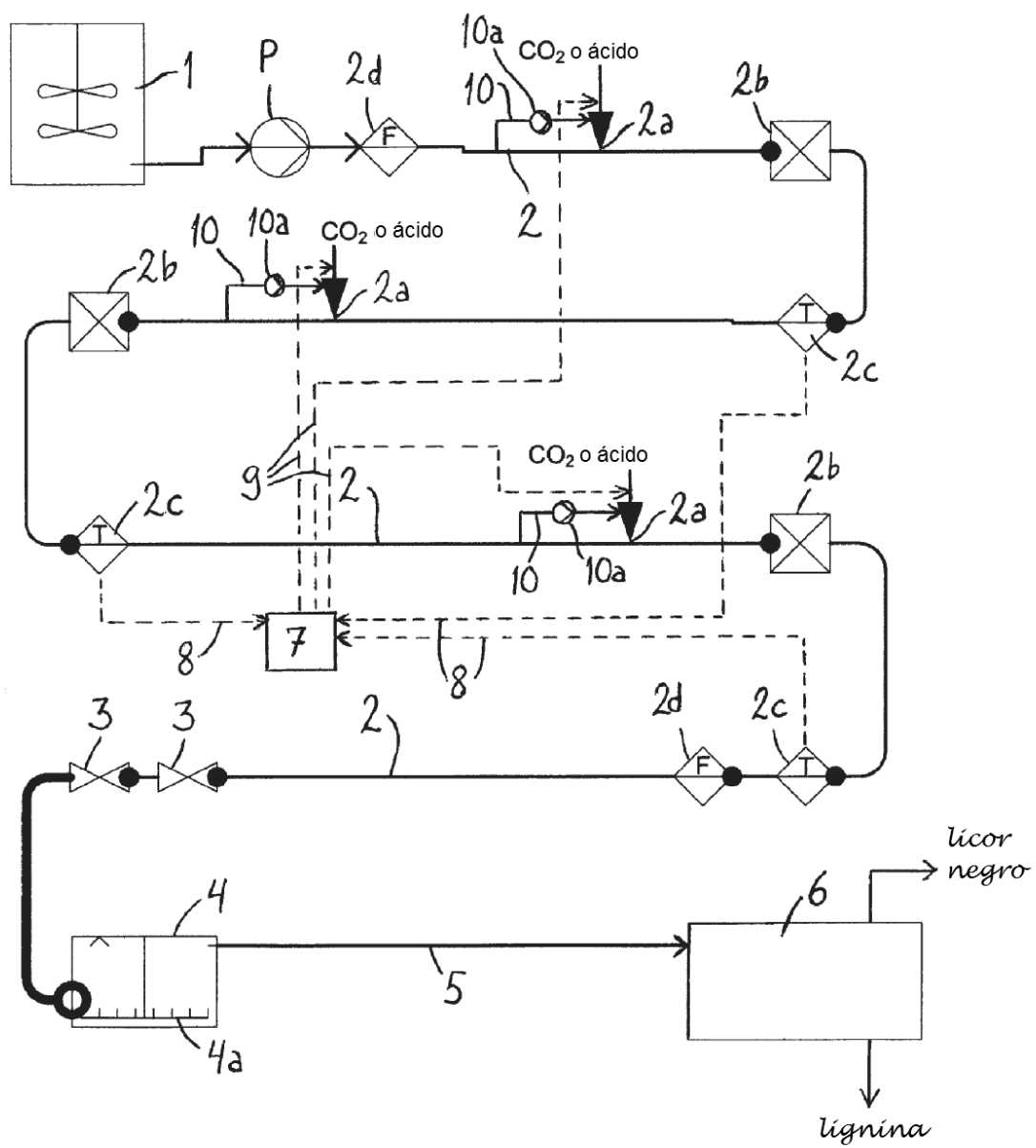


Fig. 1

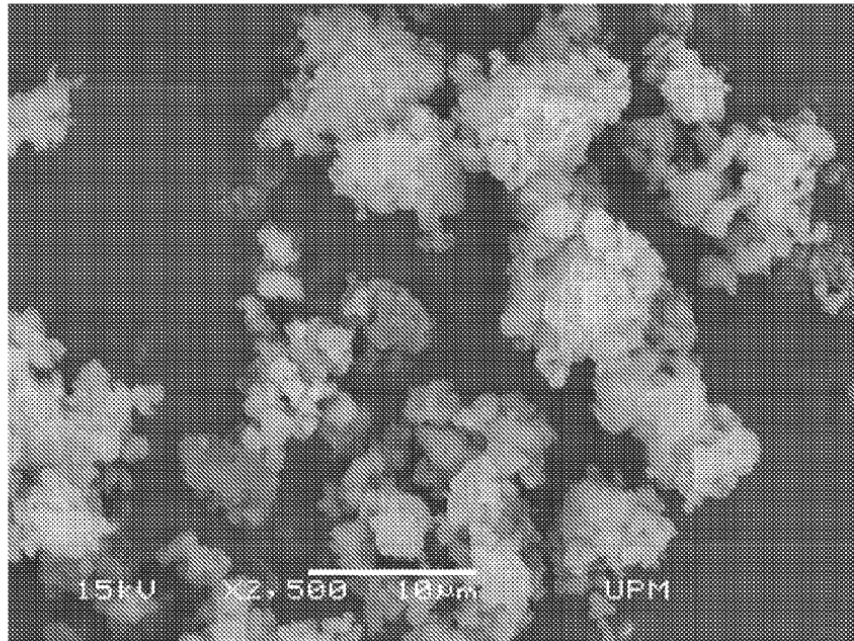


Fig. 2

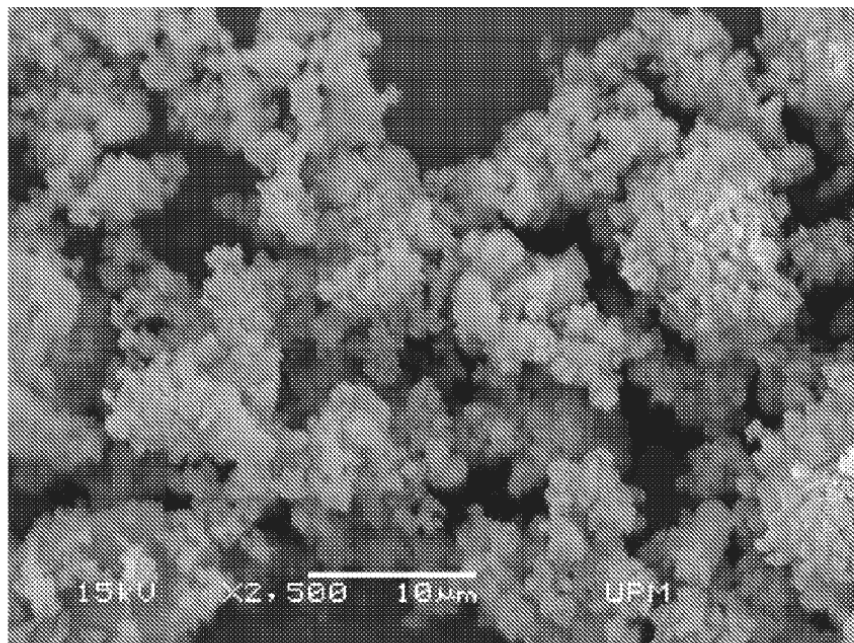


Fig. 3

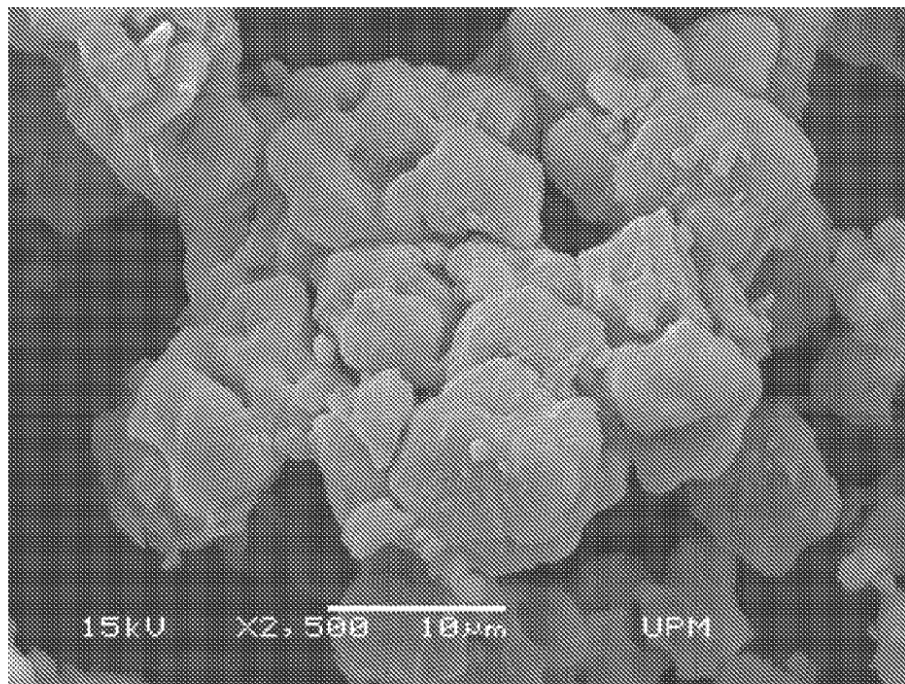


Fig. 4

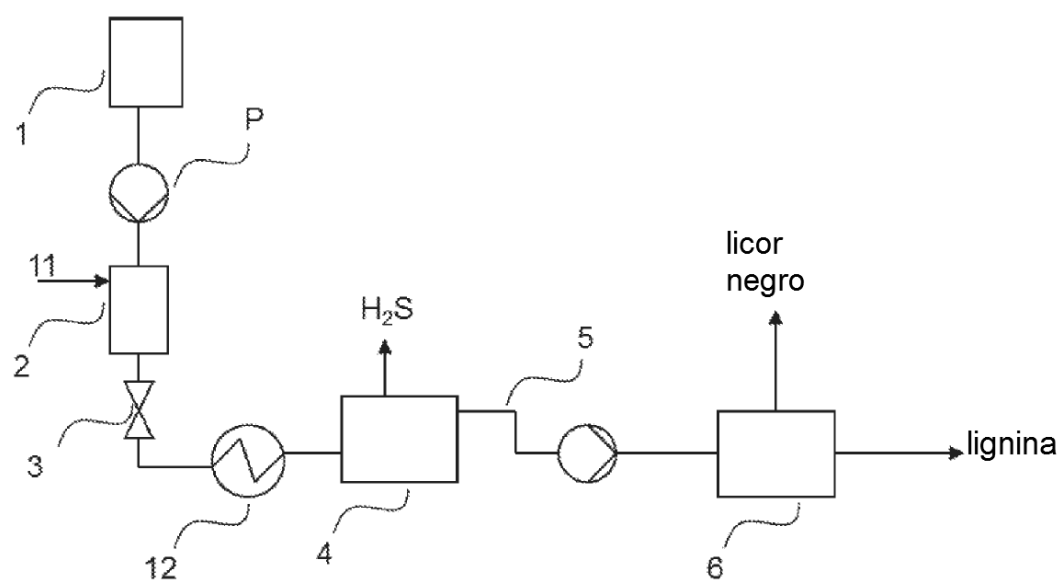


Fig. 5