

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 678**

51 Int. Cl.:

**D21C 11/00** (2006.01)

**C07G 1/00** (2011.01)

**C08H 8/00** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2011 E 11868524 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2726671**

54 Título: **Método de separación de la lignina del licor negro que comprende la eliminación de compuestos de azufre del efluente de agua formado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.09.2016**

73 Titular/es:

**VALMET AB (100.0%)  
851 94 Sundsvall, SE**

72 Inventor/es:

**WALLMO, HENRIK y  
WIMBY, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro**

**ES 2 584 678 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

5 Método de separación de la lignina del licor negro que comprende la eliminación de compuestos de azufre del efluente de agua formado

Campo técnico

10 La presente invención se refiere a un método para la separación de la lignina del licor de cocción gastado, llamado licor negro original, utilizando un proceso de precipitación.

Antecedentes

15 Las ventajas de la separación de la lignina del licor negro ya se describen en los documentos WO 2006/031175 y WO2006/038863. Estas patentes describen el nuevo procedimiento **LignoBoost™** que en la actualidad vende Metso, y de las cuales WO 2006/031175 divulga el proceso de lavado ácido en dos etapas básicas y WO2006/038863 divulga una mejora del proceso en el que se añaden al proceso sulfato o iones de sulfato.

20 Un aspecto importante del proceso es que la carga de productos químicos requerida para la acidificación puede ser alta. Siendo así, el coste de los productos químicos frescos supone una gran parte del costo operativo y la viabilidad comercial del proceso es inferior. Estos problemas podrían reducirse si el proceso está optimizado para un requerimiento mínimo de carga de productos químicos frescos, haciendo el producto lignina comercialmente sólido. Acidificantes en forma de flujo de residuos generados a partir de procesos de fabricación son por lo tanto preferibles, ya que pueden resolver el problema de la eliminación de residuos y disminuir el impacto ambiental. Dado que la precipitación de lignina requiere la acidificación de los flujos de licor negro alcalinos, gran parte de la cantidad total de agente de acidificación se utiliza para disminuir el nivel de pH hasta el punto en el que la lignina comienza a precipitar. La primera fase en la obtención de este nivel de pH normalmente reduce el nivel de pH desde aproximadamente pH 13 en el licor negro original hasta un nivel de pH de aproximadamente 11,5, y, normalmente, no entraña ninguna nucleación de partículas de lignina. La cantidad de acidificante requerida es, sin embargo, relativamente alta para esta primera fase dado que el pH sigue una escala logarítmica, y cualquier siguiente descenso adicional del pH de 11,5 requiere mucho menos acidificante para el mismo orden de valor de pH absoluto rebajado.

35 El proceso LignoBoost produce un producto de lignina que si es utilizado como combustible se clasifica como un combustible "verde" al estar basado en combustible recuperado. La idea de la clasificación de los combustibles "verdes" se basa en el concepto de no incrementar la huella de dióxido de carbono, es decir, las emisiones por la quema de combustibles fósiles. Los ácidos más prometedores para este proceso son el dióxido de carbono durante al menos la precipitación inicial de la lignina y a continuación utilizando ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) para el lavado y la lixiviación de los metales de la lignina. El ácido sulfúrico se podría añadir como un ácido sulfúrico fresco de un proveedor de productos químicos, o preferiblemente, utilizando el llamado "ácido gastado" de un generador de dióxido de cloro a menudo utilizado en una fábrica de celulosa. Este último uso de ácido gastado, ya disponible en la mayoría de los emplazamientos de las plantas, enfatiza aún más que el producto de lignina se considera como un combustible "verde".

45 US 2 701 255 reivindica la producción de un producto líquido PS-1 a partir de licor negro como material de partida. El licor negro se acidifica a un pH de 1,5 para la precipitación de la lignina en un solo paso. El licor negro restante se trata con cal y carbonato de calcio para iniciar una precipitación adicional de yeso.

50 Una desventaja del uso de ácido sulfúrico es que los líquidos residuales del proceso de lavado de la lignina contienen una gran cantidad de azufre y, si estos líquidos residuales se reciclan para el proceso de recuperación, terminarán en las cenizas de la caldera de recuperación. El balance de azufre de la fábrica se verá afectado y con el fin de restablecer el adecuado balance de sodio/azufre en los productos químicos de cocción se deberá agregar sodio fresco a altos costes. Como no se ha encontrado mejor ácido para el lavado de la lignina que alcance los resultados del uso de ácido sulfúrico en cuanto al rendimiento de la lignina y la capacidad práctica de filtrado de los productos de lignina, se considera prioritario la necesidad de resolver el balance de azufre de la fábrica.

Resumen de la invención

60 La invención se basa en el hallazgo de que el filtrado de ácido utilizado en el proceso de lavado ácido de la lignina precipitada puede ser sometido a un proceso de eliminación de azufre que purga el azufre en forma de yeso. Mediante este proceso de eliminación de azufre se reduce significativamente la cantidad de azufre adicional reciclada al proceso de recuperación, resolviendo el problema con el balance de azufre.

65 Así, la invención se refiere a un método para la separación de la lignina del licor negro original que tiene un primer valor de pH, que comprende las siguientes fases en secuencia:

una primera etapa de precipitación en la que se añade una carga acidificante al licor negro original con el fin de disminuir el valor del pH del licor negro original hasta un segundo nivel de pH que inicie la precipitación de la lignina, por lo que dicho segundo nivel de pH está por encima de pH 7 y por debajo de 11,5, seguida de una fase de separación en la que la lignina precipitada se separa como una torta de lignina de la fase líquida restante del licor negro original acidificado, suspensión de la torta de lignina en una solución de ácido fuerte estableciendo un nivel de pH por debajo de 5 y mantenimiento de la suspensión de lignina acidificada en este estado de suspensión durante al menos 2 minutos, deshidratación de la suspensión de lignina acidificada obteniendo una segunda torta de lignina y al menos una fase líquida ácida, y siendo sometida tal fase líquida ácida, de acuerdo con los aspectos de la invención, a un proceso de eliminación de azufre en el que se añade un compuesto que contiene calcio a la fase líquida ácida, con lo cual el azufre en la fase líquida ácida reacciona con el compuesto de calcio formando yeso sólido, separación del yeso sólido de la fase líquida ácida y envío de la fase líquida ácida restante con contenido reducido de azufre a la recuperación química.

Mediante este método la fase líquida ácida conteniendo azufre podría agotar su contenido de azufre de una manera eficiente para resolver el problema con el balance de azufre de la fábrica, mientras que el yeso formado puede ser expulsado del proceso.

Preferiblemente, el compuesto que contiene calcio es carbonato de calcio, formándose dióxido de carbono durante la reacción y en el que al menos una parte del dióxido de carbono liberado en el proceso de eliminación de azufre se utiliza como parte de la carga acidificante añadida al licor negro original. Debido a este uso del dióxido de carbono generado en el proceso en sí, podría reducirse considerablemente la necesidad de alimentación externa de acidificante para el proceso de precipitación, de manera que el proceso de extracción de lignina se convierte en un proceso autosostenible que genera sus propios productos químicos necesarios.

Como alternativa al compuesto que contiene calcio, podría utilizarse acetato de calcio, formándose dióxido de carbono durante la reacción y en el que al menos una parte del dióxido de carbono liberado en el proceso de eliminación de azufre se utiliza como parte de la carga acidificante añadida al licor negro original.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se añade ácido al proceso de eliminación de azufre con el fin de mantener el proceso de eliminación de azufre ácido y disminuir la solubilidad del yeso. De esta manera, un mayor contenido de azufre puede estar ligado al yeso formado. Preferiblemente el proceso de eliminación de azufre se mantiene a un pH en el intervalo de 4-8, y más preferiblemente en aproximadamente pH 5. El ácido añadido para el proceso de eliminación de azufre es preferiblemente un ácido orgánico y entre estos ácidos orgánicos, se prefieren el ácido acético, ácido fórmico o ácido cítrico. El ácido orgánico puede ser mezclado con el compuesto que contiene calcio antes de ser añadido al proceso de eliminación de azufre.

El carbonato de calcio podría por ejemplo ser empapado en ácido orgánico en una primera etapa, formando acetato de calcio, y añadiendo después a partir de ese momento el acetato de calcio.

A fin de no perder sodio con el yeso sólido separado se prefiere también lavar cualquier sodio residual del yeso sólido y devolver el filtrado de lavado a las etapas de evaporación.

Se entiende a lo largo de la presente descripción que la expresión "deshidratación" abarca cualquier medio de deshidratación. Preferiblemente, la deshidratación se lleva a cabo mediante el uso de centrifugado, un aparato de prensa de filtro, un filtro de banda, un filtro rotatorio, tal como un filtro de tambor, o un tanque de sedimentación, o equipo similar, y más preferiblemente se utiliza un aparato de prensa de filtro.

Se entiende a lo largo de la presente descripción que la expresión "licor negro original" abarca licor de cocción gastado de un digeridor, que tiene la mayor parte de la lignina del material de celulosa original disuelta en el "licor negro original". El "licor negro original" también puede tener un gran contenido de material orgánico e inorgánico, pero también puede haber pasado a través de procesos de separación para la extracción de trementina u otros constituyentes específicos, mientras se mantiene inalterado el volumen de la masa de lignina disuelta.

Se entiende a lo largo de la presente descripción que la expresión "horno de cal" abarca la planta de conversión en la isla de reciclado donde el carbonato de calcio del lodo de cal obtenido en la planta de recaustificación se calcina a óxido de calcio y se reutiliza en el ciclo de cal.

#### Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 muestra el estado de la técnica para el proceso de separación de la lignina, de acuerdo con el documento WO 2006/031175.

La Fig. 2 muestra el uso de los gases del horno de cal en la etapa de precipitación.

La Fig. 3 muestra el uso de gases del horno de cal en la etapa de precipitación, así como el uso de al menos una parte de los gases del horno de cal para la deshidratación de la torta/producto de lignina;

La Fig. 4 muestra el uso de los gases del horno de cal en paralelo en las etapas de deshidratación;  
 La Fig. 5 muestra el uso de los gases de combustión procedentes del horno de cal en serie en varias etapas de deshidratación.  
 La Fig. 6 muestra un diagrama de proceso de un ejemplo de implementación del proceso de eliminación de azufre de la invención;  
 La Fig. 7 muestra una implementación alternativa del proceso de eliminación de azufre de la invención con el reciclaje alternativo de acidificantes producidos en el proceso.

Descripción detallada de la invención

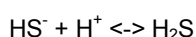
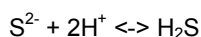
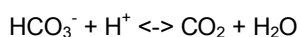
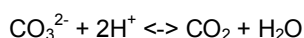
En la figura 1 se muestra el proceso conocido en el estado de la técnica según el documento WO 2006/031175. Comprendiendo la separación de la lignina del licor negro original BL las siguientes etapas en secuencia: precipitación de la lignina mediante una primera etapa de acidificación del licor negro original BL<sub>IN</sub> mediante la adición de un primer ácido o mezcla de ácidos AC<sub>1</sub> en cualquier reactor de precipitación PR adecuado, seguido de deshidratación mientras se forma una primera torta de filtración con un alto contenido de lignina, hecha dicha deshidratación en cualquier prensa de filtro adecuada FP<sub>1</sub>, que puede drenar un primer filtro FL<sub>1</sub> de la suspensión de lignina y adicionar un golpe de gas a través de G<sub>1</sub> de la torta de lignina con el fin de desplazar cualquier solución ácida residual,

suspensión de la primera torta de filtro de lignina obtenida en la etapa b en una segunda etapa de acidificación usando un segundo ácido o mezcla de ácidos AC<sub>2</sub>, dicha suspensión hecha en cualquier tanque de resuspensión adecuado RT mientras se descartan los gases malolientes H<sub>2</sub>S emitidos, después de lo cual una segunda suspensión de lignina se obtiene en el tanque de resuspensión RT<sub>m</sub>, deshidratación de la segunda suspensión de lignina formando una segunda torta de filtro/lignina con alto contenido de lignina, dicha deshidratación hecha en cualquier prensa de filtro adecuado FP<sub>2</sub>, que puede drenar un segundo filtrado FL<sub>2</sub> de la suspensión de lignina, y al menos una parte de este segundo filtrado FL<sub>2</sub> puede volver a circular de nuevo a la etapa c,

lavado de la segunda torta de filtro, dicho lavado realizado en cualquier aparato de lavado adecuado WP, añadiendo un líquido de lavado WL a esta etapa de lavado, y finalmente deshidratación de la segunda torta de lignina lavada obteniendo un producto de lignina LP, dicha deshidratación preferiblemente hecha en las últimas etapas del aparato de lavado WP, que pueden drenar un tercer filtrado FL<sub>3</sub> de la segunda torta de filtro/lignina, y al menos una parte de este segundo filtrado FL<sub>2</sub> puede volver a circular de nuevo a la etapa c, y puede también adicionar un golpe de gas a través de G<sub>2</sub> de la torta de lignina con el fin de desplazar cualquier solución ácida residual.

En la figura 2 se muestra una alternativa usando gases de combustión G<sub>1a</sub> obtenidos a partir de un horno de cal LK enviados directamente a la etapa de precipitación PR. El uso de gases del horno de cal para la acidificación es conocido per se. Al menos una parte del primer ácido o mezcla de ácidos añadidos a la primera etapa de precipitación pueden ser gases ricos en dióxido de carbono y que tienen su origen en los gases de combustión ventilados de un horno de cal, lo que significa que los gases de combustión pueden ser enviados directa o indirectamente a la etapa de precipitación. En la figura 3 se muestra todavía una alternativa en la que al menos una parte de los gases de combustión G<sub>1a</sub> ventilados de un horno de cal LK se utilizan primero para la deshidratación de la torta de lignina antes de ser utilizados como agente de acidificación en la primera etapa de precipitación, y los gases residuales desplazados G<sub>1b</sub> también se añaden a la etapa de precipitación PR junto con los gases del horno de cal G<sub>1a</sub> enviados directamente a la etapa de precipitación.

En la figura 4 se muestra una realización preferida adicional del proceso de precipitación según el documento WO 2006/031175. Como se describe anteriormente la primera etapa de precipitación PR y primera etapa de deshidratación FP<sub>1</sub> es seguida por una etapa de suspensión RT en la que la primera torta de filtro de lignina se suspende en una segunda etapa de acidificación usando un segundo ácido o mezcla de ácidos AC<sub>2</sub>, después de lo cual se obtiene una segunda suspensión de lignina. Esta etapa es seguida después por una segunda etapa de deshidratación FP<sub>2</sub> de la segunda suspensión de lignina formando una segunda torta de filtro con un alto contenido de lignina. Sigue una etapa de lavado WP para el lavado de la segunda torta de filtro y finalmente seguida de una tercera etapa de deshidratación de la segunda torta de lignina lavada obteniendo un producto de lignina LP. De acuerdo con las realizaciones preferidas del método inventivo, los gases residuales H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> emitidos de la segunda etapa de acidificación RT también son recirculados y se mezclan con el licor negro original en la primera etapa de precipitación PR. El dióxido de carbono formado en el tanque de resuspensión, se origina a partir del contenido de sulfuros y carbonatos en la torta de lignina. Estos compuestos reaccionan con el agente de acidificación y forman dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), de acuerdo con:



La formación de dióxido de carbono en este proceso permite una fuente adicional de dióxido de carbono necesario para la primera etapa de acidificación, y el sulfuro de hidrógeno es también un contribuyente neto a la acidificación, ya que el valor  $pK_a$  de sulfuro de hidrógeno es 6,89.

- 5 En esta realización los gases del horno de cal son enviados directamente y en flujos paralelos  $G_{1a}$  y  $G_{2a}$  a las etapas de deshidratación  $FP_1$  y  $WP$ , y los gases residuales desplazados  $G_{1b}$  y  $G_{2b}$  de estas etapas de deshidratación se recogen y se añaden a la fase de precipitación  $PR$ . Aquí no hay gases de combustión del horno de cal enviados directamente a la etapa de precipitación, sino más bien a través de dichas etapas de deshidratación.
- 10 En la figura 5 se muestra una realización alternativa de la figura 4. En esta realización los gases del horno de cal son enviados directamente a la última etapa de deshidratación  $WP$ , y los gases residuales desplazados  $G_{2b}$  de esta última etapa de deshidratación se recogen y se añaden a una etapa de deshidratación anterior, aquí  $FP_1$ . Los gases residuales desplazados  $G_{1b}$  de esta etapa de deshidratación precedente se recogen y se añaden a la etapa de precipitación  $PR$ . Aquí no hay gases de combustión del horno de cal enviados directamente a la etapa de precipitación, sino más bien a través de la utilización en dichas etapas de deshidratación y a contracorriente del flujo de lignina a través del proceso.
- 15

Como podrá entenderse a partir de estos ejemplos de realizaciones, la alimentación directa y/o alimentación indirecta a la etapa de precipitación a través de las etapas de deshidratación de los gases de combustión del horno de cal podría implementarse en cualquier proporción posible.

20

Un procedimiento adicional para la estabilización de la lignina durante el proceso de 2 etapas es, en combinación con una disminución de pH, ajustar la fuerza iónica en la fase de suspensión, preferiblemente con iones de metales alcalinos multivalentes o iones de metales alcalinotérreos (por ejemplo calcio). A un pH dado, una fuerza iónica más alta en la etapa de suspensión reduce las pérdidas de rendimiento de lignina. Aquí también la fuerza iónica y el pH del agua de lavado se corresponderían esencialmente con las condiciones en la etapa de suspensión para evitar gradientes durante el proceso de lavado. Una fuerza iónica más alta en la suspensión y en el agua de lavado da una lignina estable y un alto rendimiento de la lignina incluso a valores a pH- en el intervalo ácido superior.

25

Una desventaja de las soluciones descritas es que el filtrado ácido de las etapas de deshidratación contiene una gran cantidad de azufre, y si estos filtrados ácidos se envían a la isla de reciclaje el azufre terminará en las cenizas de la caldera de recuperación y el equilibrio de azufre se verá afectado, necesitando una carga compensatoria de sodio fresco con el fin de restablecer el correcto equilibrio de azufre.

30

35 En la figura 6 se refiere el proceso Lignoboost divulgado con el proceso inventivo de eliminación de azufre. En la mayoría de las partes que aquí se muestran, las etapas básicas se describen en las figuras anteriores, pero aquí se da a conocer cómo el proceso Lignoboost está conectado a las operaciones de recuperación, es decir, las etapas de evaporación 2 a 7 que reciben licor negro,  $BL_{DIG}$ , de un digeridor. El licor negro original  $BL_{IN}$  que se manejará en el sistema Lignoboost se extrae después de la etapa de evaporación 2 y normalmente tiene una concentración de materia seca de aproximadamente 42% y un pH de aproximadamente 13. Preferiblemente sólo una parte del flujo total es desviado al proceso Lignoboost. Según los últimos hallazgos el proceso de precipitación se divide en al menos 2 fases en dos torres en serie, utilizando una primera torre de precipitación  $PR_1$  en la que el objetivo principal es reducir el nivel de pH hacia un punto de partida para la precipitación de partículas de núcleo de lignina. Preferiblemente esta torre tiene un relleno aleatorio con cuerpos de relleno, tales como anillos Rachig, aumentando el área de la superficie de contacto entre el acidificante y el licor negro. Típicamente, el pH se reduce hasta aproximadamente 11,5 en la primera torre. En la segunda torre  $PR_2$  se implementa la reducción final del pH y la mayor parte de la lignina precipita aquí y por lo tanto esta torre es de un diseño abierto que permita al precipitado de lignina vaciarse a su través. El pH al final de esta segunda torre es de aproximadamente 11 y, por lo tanto, todavía alcalino. El licor negro con su contenido de precipitado de lignina se reenvía a un aparato de deshidratación posterior,  $FP_1$ , que filtra el precipitado de lignina como una torta, la flecha hacia abajo en la figura, y la fase líquida restante  $BL_{OUT}$  del licor negro original acidificado se envía de nuevo a las etapas finales de evaporación 1a-1b-1c. La torta de lignina es transportada por cintas transportadoras hasta un recipiente de mezcla en el que la torta de lignina se suspende en una solución de ácido fuerte que establece un nivel de pH por debajo de 5 y manteniendo la suspensión de lignina acidificada en este estado de suspensión durante al menos 2 minutos en un tanque de retención  $RT$ . Finalmente, la suspensión de lignina acidificada se envía a un aparato de deshidratación  $FP_2$ , en el que una segunda torta de lignina  $LP$  se filtra fuera de la fase líquida ácida ( $FL_1$ ). De acuerdo con el método de la invención la fase líquida ácida  $FL_1$  se somete a un proceso de eliminación de azufre en el que un compuesto que contiene calcio, aquí  $CaCO_3$ , se añade a la fase líquida ácida en un recipiente de mezcla, con lo que el azufre en la fase líquida ácida reacciona con el compuesto de calcio formando yeso sólido,  $CaSO_4$ . El yeso sólido se separa después de la fase líquida ácida en un aparato de deshidratación, que puede incluir la adición de agua de lavado. El yeso sólido deshidratado y preferiblemente lavado  $WG$  se purga y la fase líquida ácida restante  $FL_2$  con menor contenido en azufre se envía a la recuperación química y, preferiblemente, como se muestra, se mezcla en el flujo de licor negro  $BL_{DIG}$  del digeridor. El yeso purgado podría ser vendido como material de base para la producción de placas de yeso u otros usos, o incluso ser enviado al vertedero.

40

45

50

55

60

65

5 Cuando se añade  $\text{CaCO}_3$  a la fase líquida ácida  $\text{FL}_2$  el pH aumentará hasta aproximadamente 12, incluso aunque la fase líquida ácida tenga un nivel de pH inicial de aproximadamente 2. A tal nivel alto de pH 12, la solubilidad del yeso  $\text{CaSO}_4$  aumentará y con el fin de promover la formación de una fase sólida de yeso debe añadirse ácido, preferiblemente un ácido orgánico tal como ácido acético, ácido fórmico o ácido cítrico, y en una cantidad tal que el nivel de pH se mantenga en aproximadamente 5. Sin embargo, la formación de yeso todavía puede ser significativa, hasta un pH de aproximadamente 8, pero mejor aproximadamente pH 5. Otro efecto ventajoso es que dióxido de carbono se forma en el proceso de eliminación de azufre y en una cantidad tal que corresponde aproximadamente al 25-30% de la necesidad de  $\text{CO}_2$  en la fase de precipitación.

10 En la figura 7 se muestra una instalación alternativa del sistema mostrado en la figura 6, pero que indica fuentes alternativas de acidificante para la etapa de precipitación similares a las mostradas en las figuras 1-5. Aquí se indica que los gases del horno de cal  $G_{1a}$  pueden ser enviados a la primera torre de precipitación PR1, y que los gases ventilados procedentes de la etapa de suspensión en el tanque de retención RT pueden ser enviados a segunda torre de precipitación PR2.

15 Ejemplo

20 En la siguiente tabla se muestran los costes de los productos químicos añadidos al proceso Lignoboost utilizando diferentes soluciones de proceso en una planta piloto.

25 En la solución Original Lignoboost solamente se utilizan productos químicos frescos de un fabricante de productos químicos, es decir, dióxido de carbono concentrado ( $\text{CO}_2$ ) como acidificante para la etapa de precipitación y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para las etapas de limpieza ácidas. Los costes de carga química son aproximadamente 132,6 dólares por tonelada de lignina producida.

30 En la siguiente columna también los gases de ventilación procedentes de la etapa de suspensión, RT(gas), son también recirculados como gas de acidificación a la etapa de precipitación, siendo el resto de condiciones iguales a Original Lignoboost. El coste para el  $\text{CO}_2$  cae desde aproximadamente 33 hasta aproximadamente 23 dólares por tonelada de lignina producida, es decir, casi el 30%. Sin embargo el importe total de carga química sigue siendo relativamente alto en 122,6 dólares por tonelada de lignina producida.

35 En la tercera columna se implementa el procedimiento de eliminación de azufre de la invención, GP, además de ventilar los gases procedentes de la etapa de suspensión, RT (gas), como gas de acidificación a la etapa de precipitación, siendo condiciones iguales a Original Lignoboost. Lo que se puede ver aquí es que la necesidad de la adición de sodio, NaOH, a fin de mantener el balance de azufre se reduce de 81,9 dólares por tonelada de lignina a ningún coste en absoluto. En las soluciones de procesos anteriores este ajuste de sodio constituía un 61-66% de los costes totales de producción de lignina. Mediante la modificación del procedimiento de la invención, el coste total de la carga química se reduce a unos 77 dólares por tonelada de lignina producida, es decir, una reducción de aproximadamente el 38-42%.

40 En la cuarta columna final también los gases de ventilación, GP(gas), del proceso de eliminación de azufre se ventilan y se utilizan como gas acidificante en la etapa de precipitación. Los costes de  $\text{CO}_2$  se reducirán así de 23,23 dólares por tonelada de lignina a 9,7 dólares por tonelada de lignina, es decir, una reducción de costes de alrededor del 59%. Mediante esta modificación del proceso de la invención el importe total de carga química se reduce hasta unos 64 dólares por tonelada de lignina producida, lo cual supone menos del 50% del coste por el uso de la solución del proceso Original Lignoboost.

	"Original Lignoboost"	RT(gas)	RT(gas) + GP	RT(gas) + GP + GP(gas)
$\text{CO}_2$	33,18	23,23	23,23	9,7
$\text{H}_2\text{SO}_4$	17,48	17,48	17,48	17,48
NaOH	81,9	81,9	0	0
$\text{CaCO}_3$	n.a.	n.a.	14	14
$\text{CaSO}_4$	n.a.	n.a.	4	4
Ácido fórmico	n.a.	n.a.	20	20
$\Sigma$ Costes de producción en dólares/toneladas de lignina	132,6	122,6	77,8	64,4

50 Entonces, si los gases del horno de cal se utilizan también como fuente de  $\text{CO}_2$  para la etapa de precipitación, el coste del  $\text{CO}_2$  se podría reducirse significativamente o incluso evitarse por completo.

Deberá tenerse en cuenta que sólo se busca una parte del contenido de lignina para la precipitación, ya que el licor negro residual  $BL_{OUT}$  se envía al proceso de recuperación convencional, y por lo tanto se necesita una cierta cantidad de lignina con el fin de mantener algunos de los contenidos de combustible, es decir, el valor calorífico, para la caldera de recuperación. Por lo tanto, es importante que el licor negro residual después del proceso de precipitación sea todavía alcalino y no añadir problemas en el proceso de recuperación subsiguiente. El proceso Lignoboost resulta así ideal para las fábricas sobrecargadas donde las operaciones de recuperación en la planta de evaporación o en la caldera de recuperación han alcanzado su límite operativo, y se necesita más capacidad para el manejo de volúmenes crecientes de licor negro. En lugar de esto, podría aumentarse la capacidad del proceso de fabricación de pasta, y el aumento del volumen de licor negro se compensa con un proceso complementario produciendo un combustible "verde" de gran valor.

## Reivindicaciones

- 5 **1.** Método para la separación de la lignina del licor negro original (BL<sub>IN</sub>) que se maneja en las operaciones de recuperación de productos químicos con etapas de evaporación que reciben licor negro de un digeridor, teniendo dicho licor negro original un primer valor de pH, que comprende las siguientes fases en secuencia:
- 10 una primera etapa de precipitación (PR) en la que se añade una carga acidificante al licor negro original con el fin de disminuir el valor del pH del licor negro original a un segundo nivel de pH de inicio de la precipitación de lignina en la que dicho segundo nivel de pH está por encima de pH 7 y por debajo de 11,5, seguida de una fase de separación (FP<sub>1</sub>) en la que la lignina precipitada se separa como una torta de lignina de la fase líquida restante del licor negro original acidificado, y la que dicha fase líquida restante del licor negro original acidificado es enviada de nuevo a las operaciones de recuperación química,
- 15 suspensión de la torta de lignina en una solución de ácido sulfúrico fuerte estableciendo un nivel de pH por debajo de 5 y mantenimiento de la suspensión de lignina acidificada en este estado de suspensión durante al menos 2 minutos,
- deshidratación de la suspensión de lignina acidificada (FP<sub>2</sub>) obteniendo una segunda torta de lignina (LP) y al menos una fase líquida ácida (FL<sub>1</sub>), **caracterizado porque**
- 20 la fase líquida ácida (FL<sub>1</sub>) se somete a un proceso de eliminación de azufre en el que se añade un compuesto de calcio a la fase líquida ácida, por lo que el azufre en la fase líquida ácida reacciona con el compuesto de calcio formando yeso sólido, separando el yeso sólido (WG) de la fase líquida ácida y purgando dicho yeso de las operaciones de recuperación química, mientras se envía la fase líquida ácida restante (FL<sub>2</sub>) con menor contenido de azufre a las etapas de evaporación en las operaciones de recuperación química.
- 25 **2.** Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto que contiene calcio es carbonato de calcio y porque se forma dióxido de carbono durante la reacción y en el que al menos una parte del dióxido de carbono liberado en el proceso de eliminación de azufre se utiliza como parte de la carga acidificante añadida al licor negro original.
- 30 **3.** Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto que contiene calcio es el acetato de calcio y porque se forma dióxido de carbono durante la reacción y en el que al menos una parte del dióxido de carbono liberado en el proceso de eliminación de azufre se utiliza como parte de la carga acidificante añadida al licor negro original.
- 35 **4.** Método según la reivindicación 2 o 3, **caracterizado porque** en el proceso de eliminación de azufre se añade ácido a fin de mantener ácido el proceso de eliminación de azufre y disminuir la solubilidad del yeso.
- 40 **5.** Método según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el proceso de eliminación de azufre se mantiene a un pH en el rango 4-8.
- 6.** Método según la reivindicación 5, **caracterizado porque** el ácido añadido al proceso de eliminación de azufre es un ácido orgánico.
- 45 **7.** Método según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el ácido orgánico es ácido acético o ácido fórmico o ácido cítrico.
- 8.** Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el yeso sólido separado se lava con el fin de eliminar cualquier azufre residual del yeso sólido.
- 50



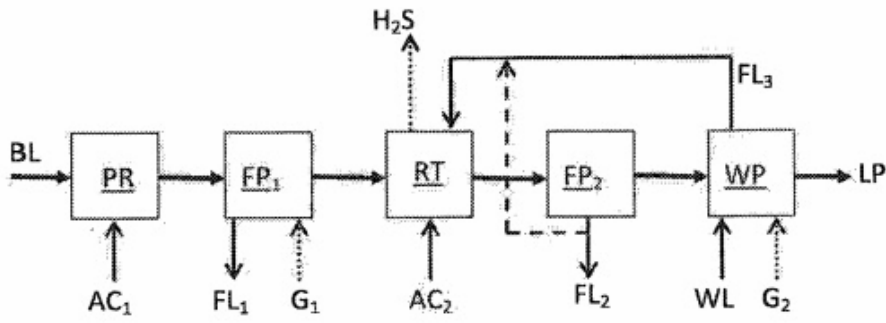


Fig. 1 Estado de la técnica

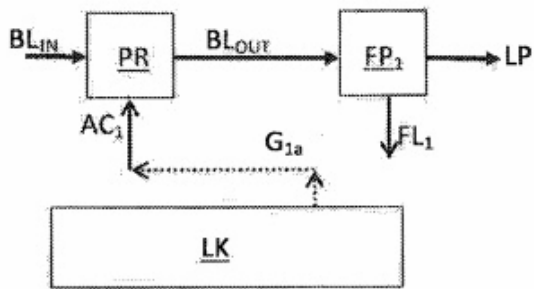


Fig. 2

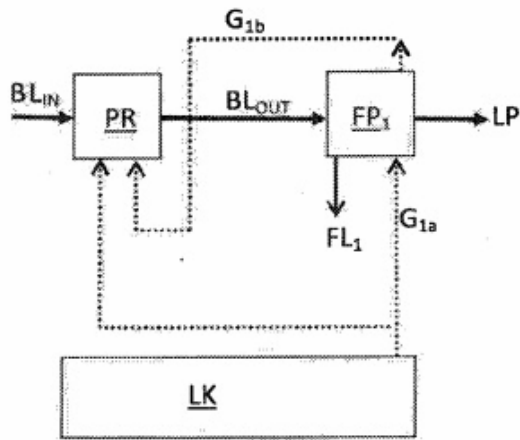
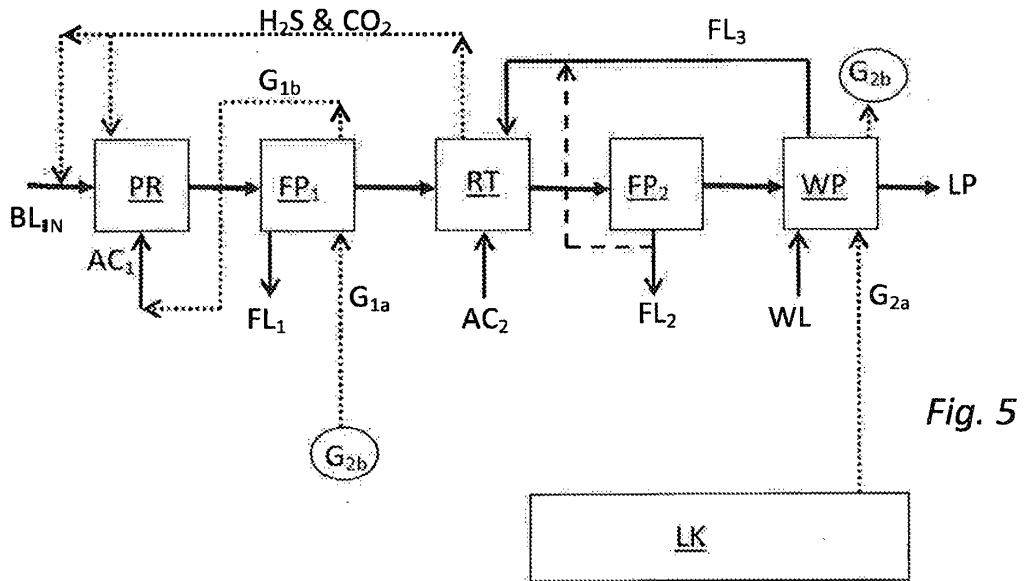
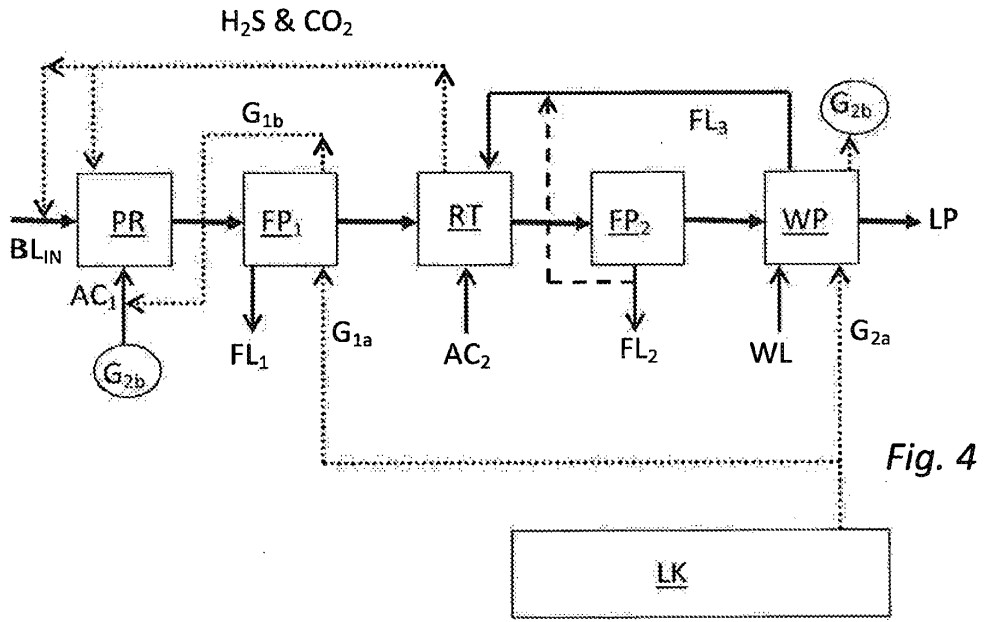


Fig. 3



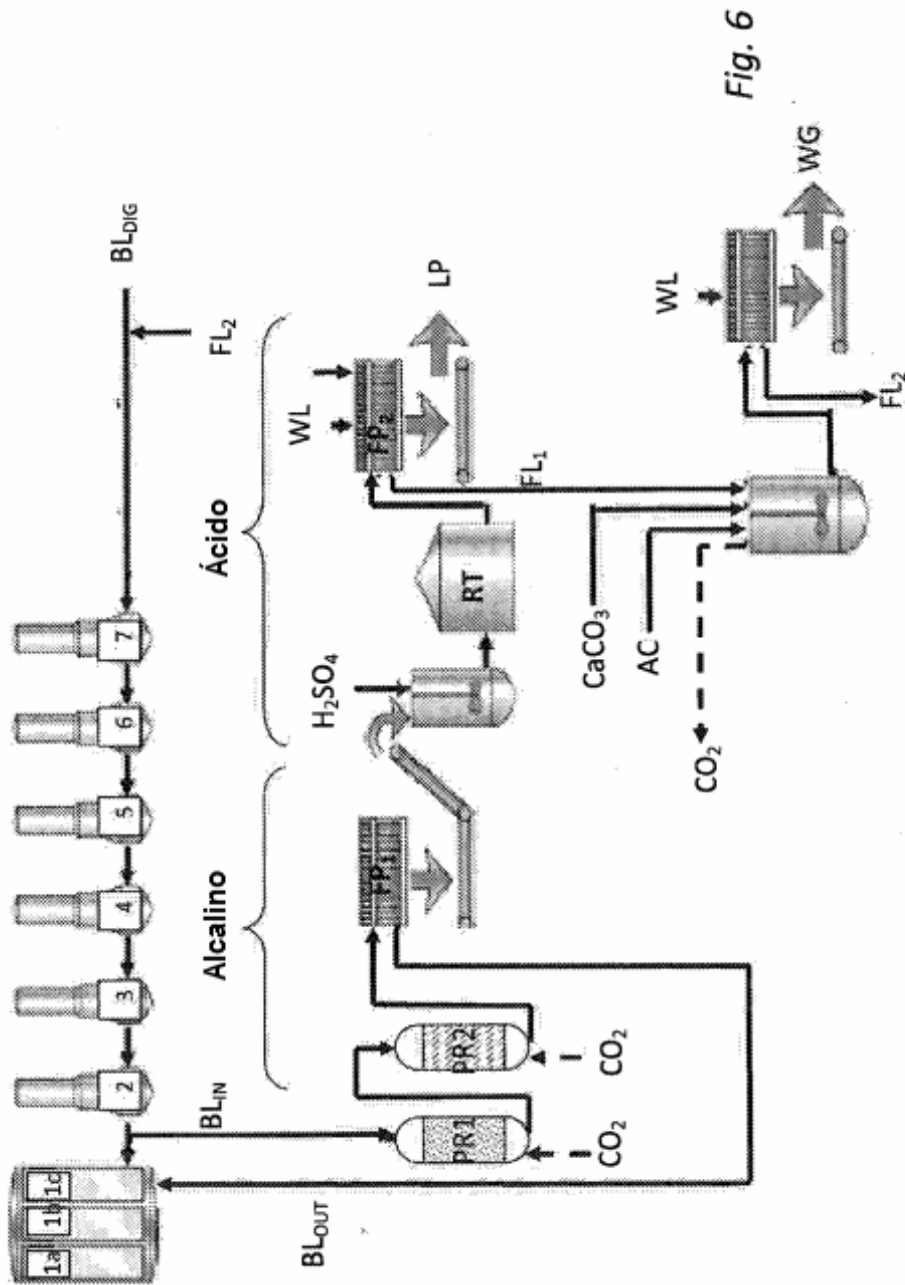


Fig. 6

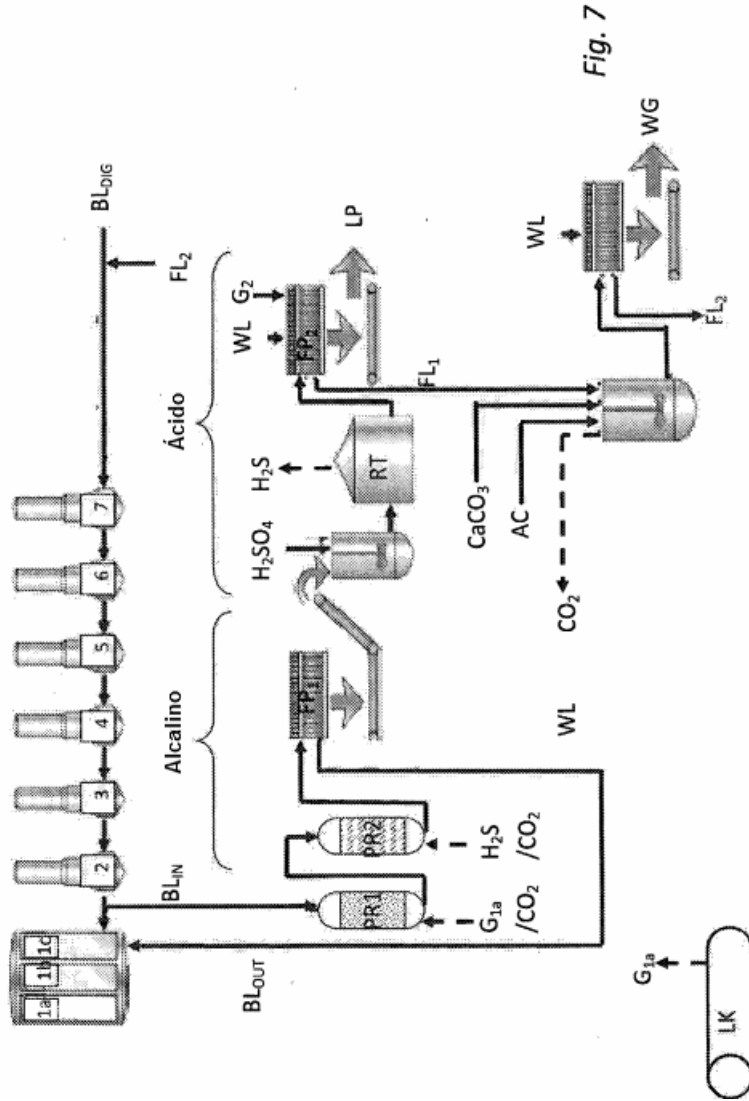


Fig. 7