

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 509**

51 Int. Cl.:

D21C 11/00 (2006.01)

C08H 8/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2011 PCT/SE2011/051360**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2013 WO13070130**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2011 E 11875496 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016 EP 2776621**

54 Título: **Método para la separación de lignina de leña negra que implica múltiples etapas de acidificación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.02.2017

73 Titular/es:
**VALMET AKTIEBOLAG (100.0%)
851 94 Sundsvall, SE**

72 Inventor/es:
**WIMBY, MARTIN;
SVENSSON, MATTIAS;
WALLMO, HENRIK;
ÖHMAN, FREDRIK;
TOMANI, PER y
ÅKERLUND, LARS-ERIK**

74 Agente/Representante:
GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 600 509 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 la separación de lignina de lejía negra que implica múltiples etapas de acidificación.

5 Campo técnico

Esta invención se refiere a un método para separación de lignina de lejía de cocción gastada, llamada lejía negra original, usando un proceso de precipitación.

Antecedentes

10 Las ventajas con la separación de lignina de lejía negra ya se describen en los documentos WO 2006/031175 y WO2006/038863. Estas patentes desvelan el novedoso proceso **LignoBoost™** que es comercializado ahora por Metso, y en los que el documento WO 2006/031175 desvela el proceso de lavado ácido de dos etapas básico y el documento WO2006/038863 desvela una mejora del proceso en la que se añaden sulfato o iones sulfato al paciente.

15 Un importante aspecto del proceso es que la carga requerida de productos químicos para la acidificación puede ser alta. Si este es el caso, el coste de productos químicos frescos es una gran parte del coste operativo y la viabilidad comercial del proceso es menor.

20 Estos problemas podrían reducirse, si el proceso se optimiza para un requisito mínimo para cargas de productos químicos frescos, haciendo al producto de lignina comercialmente sólido. Acidificantes en forma de flujos de residuos generados en plantas de celulosa son, por lo tanto, preferibles dado que pueden resolver un problema de eliminación de residuos y reducir el impacto medioambiental. Dado que la precipitación de lignina requiere acidificación de flujos de lejía negra alcalina, gran parte de la cantidad total de acidificante se usa para rebajar el nivel de pH hasta el punto en el que la lignina comienza a precipitar. La primera fase que alcanza este nivel de pH habitualmente reduce el nivel de pH de aproximadamente pH 13 en la lejía negra original hasta un nivel de pH de aproximadamente 11,5, y normalmente no implican ninguna nucleación de partículas de lignina. La cantidad de acidificante necesaria es, no obstante, relativamente elevada para esta primera fase dado que el pH sigue una escala logarítmica, y cualquier reducción adicional sucesiva de pH de 11,5 requiere mucho menos acidificante para el mismo orden de valor absoluto de pH rebajado.

25 El proceso LignoBoost produce un producto de lignina que, si se usa como combustible, está clasificado como un combustible "verde" dado que está basado en combustible recuperado. La idea con la clasificación de combustibles "verdes" se basa en el concepto de no incrementar la huella de dióxido de carbono, es decir las emisiones, quemando combustibles fósiles. Los ácidos más prometedores para este proceso son dióxido de carbono para al menos precipitación inicial de la lignina, y a continuación usar ácido sulfúrico (H₂SO₄) para lavar y lixiviar metales de la lignina. El ácido sulfúrico podría añadirse como ácido sulfúrico fresco de un proveedor químico, o según se prefiera usando el llamado "ácido gastado" de un generador de dióxido de cloro usado a menudo en una planta de celulosa. El uso posterior de este ácido gastado ya a mano en la mayoría de instalaciones de plata de celulosa hace hincapié además en que el producto de lignina es considerado un combustible "verde".

30 Otro problema con el proceso desvelado en el documento WO 2006/031175 es que puede haber un problema de desechado con los gases de H₂S fuertemente olorosos que son emitidos desde el tanque de resuspensión y exudados desde el proceso, y se sugiere que estos sulfuros de hidrógeno podrían añadirse al proceso de elaboración de pasta a fin de incrementar la sulfidez y posiblemente incrementar el rendimiento en el proceso de elaboración de pasta. Sin embargo, dicha desviación de los gases de H₂S fuertemente olorosos a otra parte de la planta de celulosa introduce riesgos de emisiones de estos gases durante el transporte y el almacenamiento. Es mucho mejor usar estos gases en la ubicación o el proceso que produce estos gases.

35 Los documentos WO2006/031175 y WO2010/143997 están, ambos, relacionados con los sistemas LignoBoost comercializados por Valmet. Estos primeros sistemas, la lignina precipitaba en un único tanque de precipitación, y después de la deshidratación, la lignina precipitada se resuspendió y se mantuvo en condiciones ácidas a fin de eliminar por lavado el contenido de metal. La última patente -997 desvelaba un sistema mejorado donde los gases residuales ácidos procedentes de la 2ª acidificación se recuperaron y se usaron como acidificante en la etapa de precipitación.

40 El documento WO2011/037967 muestra una variante posterior del sistema LignoBoost promovida como "Lignina líquida" donde la lignina precipita en una única etapa. En este caso es una etapa de oxidación instalada delante de la etapa de precipitación de lignina a fin de reducir el olor de las lejías.

45 El documento WO2009/028969 muestra otra variante de precipitación de lignina en 2 tanques paralelos, y la posterior extracción de una primera lignina de alto peso molecular y seguidamente una lignina de bajo peso molecular.

Dado que la constitución química de la lejía negra original puede cambiar durante el funcionamiento, habitualmente debido a cambios en el proceso de elaboración de pasta a partir de cambios en el material de madera usado o las condiciones de cocción, el primer proceso de precipitación para precipitar partículas de lignina a partir de la lejía negra original puede necesitar adaptación de las presentes condiciones. Dado que se aplican diferentes requisitos para la primera fase de precipitación, donde principalmente el descenso del pH es el objetivo, y la segunda fase de precipitación, donde la lignina comienza a precipitar, será difícil diseñar un sistema que cumpla ambos de estos requisitos.

Dado que es necesario separar la lignina precipitada de la suspensión de lejía negra acidificada, que aún se mantiene alcalina a un nivel de pH por encima de 7, es importante que la filtrabilidad de la lignina precipitada sea elevada. Si la filtrabilidad mejora, podría usarse un equipo de separación más pequeño, y se necesitan menos inversiones.

Resumen de la invención

La invención se basa en el sorprendente descubrimiento de que el proceso de precipitación debe dividirse en al menos dos fases distintivas, cada una adaptada para la presente fase en la fase de precipitación y que tiene su propio suministro de acidificante, y que el volumen de lejía negra acidificada inicialmente después de la primera fase debe mantenerse en un recipiente de almacenamiento que permita que la lejía negra acidificada madure antes de comenzar la acidificación final. Mediante dicha retención de la lejía negra acidificada en un recipiente de almacenamiento podría mejorarse la filtrabilidad casi tres veces en comparación con una acidificación sin dicho almacenamiento.

Por lo tanto, la invención está relacionada con un método para la separación de lignina de lejía negra original que tiene un primer valor de pH, que comprende las siguientes fases en secuencia:

una primera fase de precipitación en la que una primera carga acidificante se añade a la lejía negra original a fin de rebajar el valor de pH de la lejía negra original a un segundo nivel de pH con lo que menos del 10% del contenido de lignina total precipita como partículas nucleadas, estando dicho segundo nivel de pH al menos 1 unidad de pH por debajo del nivel del primer valor de pH,

una primera fase de almacenamiento (ST) en la que la lejía negra original se mantiene en o por debajo del segundo nivel de pH durante un tiempo de retención de al menos 25 minutos, fase de almacenamiento durante la cual las partículas de lignina precipitadas aumentan de tamaño, aumentando de este modo la filtrabilidad de la lignina precipitada

una segunda fase de precipitación en la que una segunda carga acidificante se añade a la lejía negra original acidificada procedente de la primera fase de precipitación a fin de rebajar el valor de pH a un tercer nivel de pH con lo que más del 20% del contenido de lignina total precipita adicional y preferentemente como crecimiento de partículas de lignina nucleadas formadas después de la primera fase de almacenamiento, estando dicho tercer nivel de pH al menos 1 unidad de pH por debajo del nivel del segundo valor de pH,

seguidas por una fase de separación en la que la lignina precipitada se separa de la fase líquida restante de la lejía negra original acidificada.

Mediante este método, la precipitación podría adaptarse para cada fase individual con su carga individual de acidificante, cargada a fin de cumplir el objetivo de cada fase.

Preferentemente, el 50-80% del contenido de lignina total en la lejía negra original (BL_{IN}) precipita en total después de la segunda fase de precipitación, y que el nivel de pH de la lejía negra original acidificada sigue siendo alcalino, es decir tiene un nivel de pH por encima de 7,0 y preferentemente de aproximadamente 10, después de la segunda fase de precipitación. Mediante esta realización, una parte del contenido de lignina total, habitualmente de aproximadamente el 70%, podría extraerse de la lejía negra original, manteniendo aún una parte del valor calórico de la lejía negra tratada para cualquier combustión posterior en una caldera de recuperación, y la parte líquida restante de la lejía negra original podría mezclarse de vuelta en la parte fundamental de la lejía negra original sin causar ningún problema asociado con la mezcla de flujos de residuos ácidos con la lejía negra.

De acuerdo con una realización preferida, es también al menos una de las primera o segunda cargas acidificantes que comprende gas acidificante. Es decir, también podría usarse acidificante líquido, pero los gases residuales ácidos están a menudo disponibles en una planta de celulosa y una potencial contaminación medioambiental si no se destruyen en costosos sistemas de limpieza de gas residual. Es preferible, por lo tanto, usar estos gases como acidificante en el método de la invención. Preferentemente, el gas acidificante es rico en dióxido de carbono, y pueden tener su origen a partir de gases de combustión ventilados a partir de un horno de cal que contiene de forma natural grandes cantidades de dióxido de carbono.

Dado que el método de la invención incluye al menos dos fases distintas que usan gas acidificante cargado, al menos una parte de la trayectoria de flujo del primer gas acidificante conducida a través de la primera fase de precipitación podría tener una trayectoria de flujo aleatoria que cambia constantemente de dirección de flujo sin

ninguna trayectoria de flujo recta más larga de 5 centímetros, preferentemente menos de 1 centímetro, dicha trayectoria de flujo creada mediante compactación aleatoria de cuerpos de relleno en dicha trayectoria de flujo. Dicho encaminamiento de los gases a través del flujo de lejía negra incrementa la capacidad de disolución del gas acidificante y, por lo tanto, obtener un mismo pH en dicha fase con menos carga de gas acidificante o un pH más bajo con carga similar. Los cuerpos de relleno usados podrían ser preferentemente de un tipo similar a anillos Rachig normalmente usados en columnas o filtros en contacto con gas, u otra forma de cuerpos de relleno irregulares.

En una realización adicional, también al menos una parte de la trayectoria de flujo de la lejía negra original procedente de la primera fase de precipitación conducida a través de la segunda fase de precipitación podría tener una trayectoria de flujo abierta que permite una trayectoria de flujo recta mayor de 5 centímetros, con restricciones de flujo que permiten que la lignina precipitada se mueva con el flujo de la lejía negra con una desviación de flujo de la lignina precipitada siendo menor de 80 grados en relación con la dirección de flujo general de la lejía negra a través de la segunda fase de precipitación, permitiendo de este modo que cualesquiera partículas de lignina precipitadas fluyan con al menos un vector de flujo que es paralelo al flujo general. Mediante este diseño podría evitarse que la lignina precipitada pueda bloquear la trayectoria de flujo de la lejía negra y detener totalmente el proceso.

En una realización adicional más del método de la invención que usa gas acidificante, es la lejía negra original la que fluye hacia abajo en la primera fase de precipitación en el que un primer gas acidificante es conducido contracorriente al flujo de lejía negra original. Esta realización puede permitir un tiempo de retención más largo del acidificante en el flujo de lejía negra, e incrementar la capacidad de disolución del gas acidificante.

Como una realización alternativa del método de la invención es la lejía negra original la que fluye hacia arriba en la primera fase de precipitación en el que un primer gas acidificante es conducido concurrente con el flujo de lejía negra original. Esto puede ser preferible si una concentración más baja de gas acidificante es necesaria en la posición donde puede comenzar la precipitación de partículas nucleadas de lignina, dado que una elevada concentración de gas acidificante puede dar como resultado la excesiva formación de partículas nucleadas pequeñas en lugar del crecimiento de partículas de lignina.

La mayoría del acidificante necesario para la acidificación y la precipitación de la lignina desde la lejía negra podría obtenerse de gases de combustión ventilados desde un horno de cal en el sitio de la planta de celulosa. Habitualmente, el contenido de dióxido de carbono en estos gases de combustión está muy por encima del 25%. Usando estos gases de combustión para acidificación y precipitación, las emisiones desde el horno de cal en aspectos de dióxido de carbono se reducirían significativamente, y no es necesario añadir dióxido de carbono fresco al proceso Lignoboost. Solamente usando los gases de combustión procedentes del horno de cal podría rebajarse el pH de la lejía negra en de 1,5 a 2,5 unidades, es decir desde un nivel de pH original por encima de pH 13 hasta un nivel de pH del orden de 11,5, iniciando de este modo solamente una primera fracción de precipitado más pequeña de lignina a partir de la lejía negra original que contiene en su mayoría pequeñas partículas nucleadas de lignina.

En una realización preferida más del método de la invención, al menos una parte de los gases de combustión ventilados desde el horno de cal se usa en primer lugar para deshidratar la torta de lignina antes de ser usados como acidificante en la primera fase de precipitación. Esto mejora la deshidratación del producto de lignina así como se ocupa de cualquier problema medioambiental con emisiones de polvo desde la fase de deshidratación. El polvo podría, a continuación, ser llevado al interior de la fase de precipitación y recogido en el producto de lignina precipitado.

En una realización preferida adicional de la invención, también dióxido de carbono y gases de H₂S adicionales emitidos desde la segunda fase de acidificación en el proceso Lignoboost son recirculados y mezclados con la lejía negra original en la primera fase de precipitación. Usando esta recirculación, casi toda la necesidad de acidificante añadido en la fase de precipitación podría satisfacerse usando solamente gases de combustión del horno de cal y gases internos del proceso. Si el proceso Lignoboost se implementa para precipitar lignina a partir de una lejía negra original semi-evaporada que tenía una concentración de sólidos de aproximadamente el 42%, hasta 9,6 toneladas de lignina por hora podrían precipitarse a partir de un flujo de lejía negra de aproximadamente 103 m³/h.

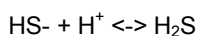
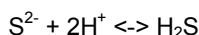
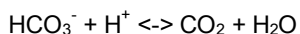
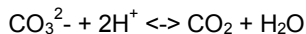
Los gases de H₂S que se emiten desde el tanque de resuspensión en el proceso Lignoboost contienen una gran cantidad de dióxido de carbono residual, CO₂. Recirculando este gas rico en H₂S y CO₂ a la primera fase de acidificación, se obtiene una reducción correspondiente de adición del dióxido de carbono fresco. Solamente usando los gases de combustión procedentes del horno de cal en una primera fase podría rebajarse el pH de la lejía negra en de 1,5 a 2,5 unidades, es decir desde un nivel de pH original por encima de pH 13 hasta un nivel de pH del orden de 11,5, iniciando de este modo una primera fracción de precipitado de lignina desde la lejía negra original, y la recirculación de los gases de H₂S emitidos desde la segunda fase de acidificación a la fase de precipitación podría rebajar el pH aún más desde 11,5 hasta un nivel de pH del orden de 11,2, iniciando de este modo una segunda fracción mayor de precipitado de lignina desde la lejía negra original.

Tal como se ha indicado anteriormente, la etapa de precipitación podría implementarse en primera y segunda fases que podrían implementarse en uno y el mismo recipiente o en dos recipientes diferentes. Cuando la etapa de precipitación comprende dos fases de precipitación diferentes, que tratan la lejía negra original en serie, al menos

una parte de los gases ricos en dióxido de carbono y que tienen su origen a partir de gases de combustión ventilados desde un horno de cal podrían añadirse a la primera fase de la primera etapa de precipitación. Dado que los gases de combustión del horno de cal llegan en mayores volúmenes, este proceso de absorción para el contenido de dióxido de carbono podría optimizarse para estos grandes volúmenes de gas.

- 5 Si la etapa de precipitación comprende dos fases de precipitación diferentes, entonces los gases residuales emitidos desde la segunda etapa de acidificación podrían recircularse y mezclarse con la lejía negra original en la segunda fase de la primera etapa de precipitación.

10 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 acidificante y forman dióxido de carbono (CO₂) y sulfuro de hidrógeno (H₂S), de acuerdo con:



- 15 La formación de dióxido de carbono en este proceso habilita una fuente adicional de dióxido de carbono necesaria para la primera fase de acidificación, y el sulfuro de hidrógeno es también un colaborador neto a la acidificación dado que el valor pK_a del sulfuro de hidrógeno es 6,89.

20 En una realización preferida adicional del método de la invención, los gases de combustión ventilados a partir de un horno de cal se usan en primer lugar para deshidratar la torta de lignina o el producto de lignina en al menos una de las primera, segunda y/o tercera etapas de deshidratación antes de ser usados como acidificante en la etapa de precipitación. Este uso de los gases de combustión calientes como medios para deshidratar la torta de lignina o el producto de lignina podría, en una o varias posiciones del proceso Lignoboost, implementarse en paralelo o preferentemente en serie enviando los gases de combustión a contracorriente al flujo de lignina a través del proceso.

25 En una realización preferida adicional del método de la invención todo el proceso, desde la segunda etapa de acidificación, es decir excluyendo la primera etapa de precipitación que se mantiene alcalina, y hasta obtener el producto de lignina final, se mantiene en condiciones ácidas por debajo de pH 6. Preferentemente, todo el proceso desde la segunda etapa de acidificación se mantiene en condiciones ácidas incluso por debajo de pH 4. El nivel de pH durante todo el proceso está, de la forma más preferida, a un pH de 1 a 3,5. Esto impediría que cualquier lignina separada se disolviera de nuevo, y la lignina precipitada estaría sometida a lixiviado repetido de metales y otros componentes no deseados, cumpliendo los objetivos de obtener un producto de lignina limpio a alto rendimiento.

30 El método de la invención también puede incluir las etapas adicionales de combinar el ajuste del nivel de pH con un ajuste de la fuerza iónica, preferentemente usando iones de metales alcalinos o iones de metales alcalinotérreos, los más preferidos iones de calcio.

35 Se pretende a través de la presente descripción que la expresión “deshidratación” abarque cualquier medio de deshidratación. Preferentemente, la deshidratación se realiza usando centrifugado, un aparato de filtro prensa, un filtro de banda, un filtro rotatorio, tal como un filtro de tambor, o un tanque de sedimentación, o equipo similar, de la forma más preferente, se usa un aparato de filtro prensa.

40 Se pretende, durante toda la presente descripción, que la expresión “lejía negra original” abarque lejía de cocción gastada procedente de un digestor, que tiene la mayor parte de la lignina procedente del material celulósico original disuelta en la “lejía negra original”. La “lejía negra original” también puede tener un gran contenido de material orgánico e inorgánico, pero también puede haber pasado a través de procesos de separación para extraer trementina u otros constituyentes específicos, mientras se mantiene inalterado el volumen a granel de lignina disuelta.

45 Se pretende, durante toda la presente descripción, que la expresión “horno de cal” abarque la planta de conversión en el sistema de recuperación donde el carbonato cálcico en el barro de cal obtenido en la planta de recaustificación se calcina a óxido de calcio y se reutiliza en el ciclo de la cal.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra el proceso de separación de lignina de la técnica anterior de acuerdo con el documento WO 2006/031175.

- 50 La figura 2 muestra el uso de gases del horno de cal en la etapa de precipitación.

La figura 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 deshidratar la torta/el producto de lignina;

La figura 4 muestra el uso de gases del horno de cal en paralelo en etapas de deshidratación;

La figura 5 muestra el uso de gases de combustión procedentes de horno de cal en serie en varias etapas de deshidratación.

5 La figura 6 muestra un diagrama de proceso de un ejemplo de implementación del proceso de precipitación de la invención usando dos recipientes para las diferentes fases de la etapa de precipitación y un recipiente de almacenamiento entre ellos;

La figura 7 muestra una implementación alternativa del método de la invención usando un único recipiente para varias fases de la etapa de precipitación,

10 La figura 8 muestra una implementación alternativa del método de la invención usando tres recipientes para varias fases de la etapa de precipitación,

La figura 9 muestra los resultados en cuanto a filtrabilidad de lignina precipitada usando condiciones del proceso diferentes.

Descripción detallada de la invención

15 En la figura 1 se muestra el proceso de la técnica anterior conocido de acuerdo con el documento WO 2006/031175. La separación de lignina de lejía negra original BL que comprende las siguientes etapas en secuencia:

a) Precipitación de lignina mediante una primera etapa de acidificación de la lejía negra original BL_{IN} añadiendo un primer ácido o mezcla de ácidos AC₁, en cualquier reactor de precipitación adecuado PR,

20 b) seguida por deshidratación mientras se forma una primera torta de filtro con elevado contenido de lignina, dicha deshidratación realizada en cualquier filtro prensa adecuado FP₁, que puede drenar un primer filtrado FL₁ de la suspensión de lignina y tener adición de gas soplado a través de G₁ de la torta de lignina a fin de desplazar cualquier lejía ácida residual,

c) suspender 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 AC₂, dicha suspensión realizada en cualquier tanque de resuspensión adecuado RT mientras se descargan los gases de H₂S olorosos emitidos,

25 d) con lo que se obtiene una segunda suspensión de lignina en el tanque de resuspensión RT,

e) deshidratación de la segunda suspensión de lignina que forma una segunda torta de filtro de lignina con alto contenido de lignina, dicha deshidratación realizada en cualquier filtro prensa adecuada FP₂, que puede drenar un segundo filtrado FL₂ a partir de la suspensión de lignina, y al menos una parte de este segundo filtrado FL₂ puede recircularse de vuelta a la etapa c,

30 f) 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

35 g) deshidratación de la segunda torta de lignina lavada obteniendo un producto de lignina LP, dicha deshidratación preferentemente realizada en las últimas etapas del aparato de lavado WP, que puede drenar un tercer filtrado FL₃ a partir de la segunda torta de filtro/lignina, y al menos una parte de este segundo filtrado FL₂ puede recircularse de vuelta a la etapa c, y también puede tener adición de gas soplado a través de G₂ de la torta de lignina a fin de desplazar cualquier lejía ácida residual.

40 En la figura 2 se muestran las etapas básicas del proceso de precipitación de acuerdo con el documento WO 2006/031175. En esta figura, gases de combustión G_{1a} obtenidos de un horno de cal LK son enviados directamente a la etapa de precipitación PR. De acuerdo con realizaciones preferidas de la invención, si al menos una parte del primer ácido o mezcla de ácidos añadidos a la primera etapa de precipitación son gases ricos en dióxido de carbono y que tienen su origen a partir de gases de combustión ventilados desde un horno de cal, lo que significa que los gases de combustión podrían ser enviados directa o indirectamente a la etapa de precipitación.

45 En la figura 3 se muestra una realización preferida adicional del proceso de precipitación de acuerdo con el documento WO 2006/031175. En este caso, al menos una parte de los gases de combustión G_{1a} ventilados a partir de un horno de cal LK se usan en primer lugar para deshidratar la torta de lignina antes de usarla como acidificante en la primera etapa de precipitación, y los gases residuales desplazados G_{1b} también se añaden a la etapa de precipitación PR junto con gases del horno de cal G_{1a} enviados directamente a la etapa de precipitación.

50 En la figura 4 se muestra una realización preferida adicional del proceso de precipitación de acuerdo con el documento WO 2006/031175. Tal como se ha desvelado anteriormente, la primera etapa de precipitación PR y la primera etapa de deshidratación FP₁ vienen 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 AC₂, con lo que se obtiene una segunda suspensión de lignina. Esta etapa viene seguida a continuación por una

segunda etapa de deshidratación FP_2 de la segunda suspensión de lignina que forma una segunda torta de filtro con alto contenido de lignina. Una etapa de lavado WP sigue para lavar la segunda torta de filtro y finalmente seguida por 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 de la invención, también los gases residuales de H_2S y CO_2 emitidos desde la segunda etapa de acidificación RT se recirculan y se mezclan con la lejía negra original en la primera etapa de precipitación PR. 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} procedentes de estas etapas de deshidratación se recogen y se añaden a la etapa de precipitación PR. En este caso ningún gas de combustión procedente del horno de cal es enviado directamente a la etapa de precipitación, sino que en su lugar mediante dichas etapas de deshidratación.

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} procedentes de esta última etapa de deshidratación se recogen y se añaden a una etapa de deshidratación precedente, en este caso FP_1 . Los gases residuales desplazados G_{1b} procedentes de esta etapa de deshidratación precedente se recogen y se añaden a la etapa de precipitación PR. En este caso ningún gas de combustión procedente del horno de cal es enviado directamente a la etapa de precipitación, sino que en su lugar mediante uso en dichas etapas de deshidratación y a contracorriente al flujo de lignina a través del proceso.

Tal como podría entenderse a partir de estos ejemplos de realizaciones, alimentación directa y/o alimentación indirecta a la etapa de precipitación mediante etapas de deshidratación de gases de combustión del horno de cal podrían implementarse en cualquier relación posible.

Un procedimiento adicional para estabilizar la lignina durante el proceso de 2 etapas es, en combinación con un descenso del pH, ajustar la fuerza iónica en la etapa de suspensión, preferentemente con iones de metales alcalinos o iones de metales alcalinotérreos multivalentes (por ejemplo, calcio). A un pH dado, una fuerza iónica más elevada en la etapa de suspensión reduce las pérdidas de rendimiento de lignina. En este caso, también la fuerza iónica y el pH del agua de lavado corresponden esencialmente a las condiciones en la etapa de suspensión para evitar gradientes durante el proceso de lavado. Una fuerza iónica más elevada en la suspensión y en el agua de lavado proporciona una lignina estable y un elevado rendimiento de lignina aún a valores de pH en el intervalo ácido superior.

Ejemplo

En la figura 6 se muestran condiciones de proceso típicas para una etapa de precipitación de dos fases. El ejemplo real es usando lejía negra original de un proceso de elaboración de pasta kraft para madera blanda que tenía un nivel de pH de 13,1 y un contenido de materia seca del 42%, y las cifras pueden diferir cuando se usan otras lejías negras.

En este caso se muestran 2 torres o recipientes de carbonización, PR1 y PR2, conectados en serie y con un recipiente de almacenamiento ST entre ellos. Para la comprensión del flujo a través de las torres hay válvulas abiertas V_1 , V_2 , V_4 en blanco y válvulas cerradas V_3 , V_5 , en negro. El contenido químico de cada flujo se indica en cuadros como concentración total en concentración molecular M o en porcentaje.

La lejía negra original BL_{IN} es alimentada a la parte superior de la primera torre PR1 mediante la válvula abierta V_1 , y fluye hacia abajo hasta la bomba de líquido LP1.

Las torres de carbonización, PR1 y PR2 son preferentemente de diferente diseño en cuanto a trayectorias de flujo interiores. Las torres podrían ser de diseño vertical alargado simple con una sección cuadrada. La primera torre de carbonización PR1 alimentada con lejía negra original BL_{IN} se optimiza para máximo área de contacto entre la lejía negra y el gas acidificante añadido y puede contener una compactación aleatoria de cuerpos de relleno, preferentemente de un tipo similar a anillos de Rachig u otras formas de cuerpos de relleno irregulares, no teniendo dichos cuerpos de relleno preferentemente ninguna dimensión mayor que 5 centímetros.

Los cuerpos de relleno se seleccionan y se instalan en dicha torre de modo que al menos una parte de la trayectoria de flujo del primer gas acidificante conducido a través de la primera fase de precipitación tenga una trayectoria de flujo aleatoria que cambia constantemente de dirección de flujo sin ninguna trayectoria de flujo recta más larga de 5 centímetros, preferentemente menor de 1 centímetro, dicha trayectoria de flujo creada mediante compactación aleatoria de cuerpos de relleno en dicha trayectoria de flujo.

Después de la primera torre de carbonización PR1, la lejía negra acidificada es bombeada a un recipiente de almacenamiento ST en el que a la lejía negra acidificada se le permite madurar durante al menos 25 minutos. La segunda torre de carbonización PR2 alimentada con lejía negra original acidificada procedente de la torre de almacenamiento se optimiza para evitar el bloqueo a partir de cualesquiera partículas de lignina precipitadas. Si se busca una trayectoria de flujo de gas ondulada y extendida a fin de incrementar el tiempo de contacto entre el gas y la lejía negra y, por lo tanto, incrementar la capacidad de disolución de gas acidificante podrían instalarse laminillas inclinadas simples. Estas laminillas se introducen para ralentizar el movimiento ascendente del gas a través de la

torre e incrementar el tiempo de contacto entre el gas y la fase líquida a fin de disolver la mayor parte del dióxido de carbono. La inclinación de las laminillas debe permitir que el precipitado caiga hacia abajo hacia la salida y evitar la acumulación de precipitado.

5 Las laminillas inclinadas se seleccionan e instalan en dicha torre de modo que al menos una parte de la trayectoria de flujo de la lejía negra original procedente de la primera fase de precipitación conducida a través de la segunda fase de precipitación tenga una trayectoria de flujo abierta permitiendo una trayectoria de flujo recta mayor de 5 centímetros, con restricciones de flujo que permiten que la lignina precipitada se mueva con el flujo de la lejía negra con una desviación de flujo de la lignina precipitada siendo menor de 80 grados en relación con la dirección de flujo general de la lejía negra a través de la segunda fase de precipitación, permitiendo de este modo que cualesquiera partículas de lignina precipitadas fluyan con al menos un vector de flujo que es paralelo al flujo general.

10 Para manipular parte de 100 m³/h de lejía negra original la altura de la torre podría ser de unos 8-10 metros, y la sección cuadrada tener una dimensión de 1,4x1,4 metros para la primera torre PR1 y 1x1 metros para la segunda torre PR2.

15 Los gases del horno de cal G_{1a} (correspondiente a la figura 3) se añaden a la parte inferior de la primera torre PR1 mediante una bomba de gas de combustión GF, y cualesquiera gases residuales EG pueden ser ventilados a la atmósfera. Tal como se muestra en este caso, gran parte del contenido de dióxido de carbono en los gases de combustión se disuelve en la primera torre PR1, del 29,7% al 9,7%. El pH de la lejía negra original también se rebaja como consecuencia de pH 13,1 a 11,5. Una primera fracción pequeña de lignina se precipita por lo tanto en esta primera fase de la etapa de precipitación en la primera torre, dado que la cantidad de lignina en forma líquida, LOH (ac), cae de 1,03 M a 1,00 M, es decir solamente menos del 3% del contenido de lignina total. Esta pequeña parte de precipitado de lignina contiene solamente pequeñas partículas nucleadas de lignina que son menos propensas a bloquear el llenado de la primera torre PR1.

20 Después de esta primera fase, la lejía negra, ahora a pH 11,5, es alimentada a la torre de almacenamiento ST. En esta torre de almacenamiento se permite a la lejía negra acidificada madurar.

25 Después de la torre de almacenamiento, la lejía negra es alimentada a la parte superior de la segunda torre PR2 mediante la válvula abierta V₂, y fluye hacia abajo antes de ser alimentada fuera de la segunda fase de precipitación mediante la bomba de líquido LP2.

30 Los gases de combustión del horno de cal G_{1b} (correspondiente a la figura 3) que han pasado una etapa de deshidratación se añaden a la parte inferior de la segunda torre PR2, y cualesquiera gases residuales RG pueden ser enviados para combustión en una caldera, preferentemente la caldera de recuperación. Tal como se muestra en este caso, gran parte del contenido de dióxido de carbono en los gases de combustión se disuelve en la segunda torre PR2 a medida que el pH de la lejía negra original se rebaja adicionalmente a pH 11,2. Una segunda fracción más grande de lignina se precipita de este modo adicionalmente también en esta segunda fase de la etapa de precipitación en la segunda torre a medida que la cantidad de lignina en forma líquida, LOH(ac), cae de 1,00 M a 0,52 M, es decir en total una precipitación en esta fase de aproximadamente el 48% de lignina disuelta alimentada a esta etapa.

35 En total, se descubrió con estas condiciones que hasta 9,6 toneladas de lignina por hora se precipitaron en estas 2 fases, a partir de un flujo de lejía negra original del orden de 103 m³/h a una concentración del 42%.

40 En la figura 7 hay una realización alternativa con un diseño de torre única para la etapa de precipitación. En este caso se muestran 4 fases Z₁/Z₂/Z_{ST}/Z₃ en dicha torre que tienen diferente compactación con cuerpos de relleno y laminillas. En este caso la lejía negra original BL_{IN} se alimenta a la parte superior de la torre y alcanza una primera fase Z₁ llena con cuerpos de relleno de pequeño tamaño. Se añade gas acidificante por debajo de esta primera fase mediante G_{1a} y fluye hacia arriba contra el flujo descendente de lejía negra. El gas residual se ventila mediante EG. Seguidamente, la lejía negra acidificada parcialmente procedente de la primera fase se hace descender a través de una segunda fase Z₂ llena con cuerpos de relleno de pequeño tamaño preferentemente con un tamaño mayor que aquellos cuerpos de relleno de la primera fase. Se añade también gas acidificante por debajo de esta segunda fase mediante G_{1a} y fluye hacia arriba contra el flujo descendente de lejía negra.

45 Después de la segunda fase, la lejía negra acidificada adicionalmente procedente de la segunda fase se hace descender a través de una tercera fase de almacenamiento Z_{ST}. En este caso, a la lejía negra acidificada se le permite madurar.

50 Después de la tercera fase de almacenamiento, la lejía negra acidificada procedente de la tercera fase de almacenamiento se hace descender a través de una cuarta fase Z₃.

55 El nivel de pH en la parte inferior de la segunda fase es monitorizado preferentemente por al menos una medición de pH, tal como se indica, para permitir el control de que el pH está cerca de la condición para precipitación de partículas de lignina de cualquier orden significativo (preferentemente no más de un pequeño porcentaje en esta posición).

El nivel de pH real donde la precipitación de lignina alcanza valores más elevados del 2-5% puede diferir del nivel de pH identificado en el ensayo, pero en general este nivel es habitualmente de aproximadamente pH 11,5.

En esta cuarta fase Z_3 (similar a la segunda fase en la figura 6) las laminillas se instalan de modo que el flujo de la lejía negra acidificada conducido a través de la última fase tenga una trayectoria de flujo abierta que permite una trayectoria de flujo recta más larga que 5 centímetros. Preferentemente las restricciones de flujo, es decir laminillas L, permiten que la lignina precipitada se mueva con el flujo de la lejía negra. Tal como se indica con la flecha FD se indica la dirección de flujo general a través de esta última fase, y el ángulo de desviación α es preferentemente menor de 80 grados en relación con la dirección de flujo general FD de la lejía negra a través de la segunda fase de precipitación. Esta desviación permite que cualesquiera partículas de lignina precipitadas sean arrastradas por lavado y fluyan con al menos un vector de flujo que es paralelo al flujo general FD. Si el ángulo de desviación es de 90 grados podría crearse una zona de estancamiento y las partículas de lignina pueden empezar a acumularse.

En la figura 8 hay una realización alternativa más con un diseño de tres torres para la etapa de precipitación. En este caso se muestra una primera fase de acidificación en una torre de flujo hacia arriba,

seguida por una fase de almacenamiento en una torre de almacenamiento, y finalmente una tercera fase de acidificación en una torre de flujo hacia abajo, con compactación densa con cuerpos de relleno en la primera torre de flujo hacia arriba.

En la figura 9 se muestran diferentes resultados en cuanto a filtrabilidad de la lignina precipitada usando diferentes modos de acidificación. Este gráfico muestra la cantidad de material sólido seco, es decir precipitado de lignina, en kg por metro cuadrado de área del filtro, en el eje y en función del tiempo de filtración en el eje x.

Curva N°1 (Filt 1) muestra resultados de un proceso donde la lignina se precipita rebajando el pH a pH 10 sin ningún almacenamiento intermedio durante la acidificación. Esto indica que la filtrabilidad es bastante baja necesitando un tiempo de filtración de aproximadamente 2000 segundos a fin de obtener 8 kg de precipitado por metro cuadrado de área del filtro.

Curva N°2 (Filt 2) muestra resultados de una acidificación de dos etapas, primero a pH 10,7 y después finalmente a pH 10 con un tiempo de almacenamiento intermedio de 60 minutos. Esto indica que la filtrabilidad mejora considerablemente necesitando solamente un tiempo de filtración de aproximadamente 1000 segundos a fin de obtener 8 kg de precipitado por metro cuadrado de área del filtro.

Curva N°9 (Filt 9) muestra resultados de una acidificación de dos etapas, primero a pH 11,5 y después finalmente a pH 10 con un tiempo de almacenamiento intermedio de 60 minutos. Esto indica que la filtrabilidad mejora considerablemente necesitando solamente un tiempo de filtración de aproximadamente 1000 segundos a fin de obtener 8 kg de precipitado por metro cuadrado de área del filtro.

Curva N°5 (Filt 5) muestra resultados de una acidificación de dos etapas, primero a pH 11,25 y después finalmente a pH 10 con un tiempo de almacenamiento intermedio de 60 minutos. Esto indica que la filtrabilidad mejora aún más en comparación con las curvas N°2 y N°9, necesitando solamente un tiempo de filtración de aproximadamente 500 segundos a fin de obtener 8 kg de precipitado por metro cuadrado de área del filtro.

Los resultados de ensayos mostrados en la figura 9 indican un potencial para mejorar la filtrabilidad cuando se usa una acidificación de 2 etapas de la precipitación de lignina con un almacenamiento intermedio entre las etapas de acidificación. Para la lejía negra específica ensayada, que tiene un pH de partida de aproximadamente 13,1 en todos los ejemplos, muestra que la filtrabilidad podría mejorar aproximadamente un 100% (reduciendo el tiempo de filtración de 2000 a 1000 segundos) usando un almacenamiento intermedio después de la acidificación a un pH de aproximadamente 11,5 o 10,7 en una primera etapa de acidificación. También hay una posibilidad de encontrar un punto de filtrabilidad óptimo, tal como se muestra en la curva N°5, que muestra que la filtrabilidad podría mejorar adicionalmente casi un 100% en comparación con las curvas N°2 y 9 (reduciendo el tiempo de filtración de 1000 a 500 segundos) usando un almacenamiento intermedio después de la acidificación a un pH de aproximadamente 11,25 en una primera etapa de acidificación.

Es probable, sin embargo, que el punto óptimo absoluto en pH después de la primera etapa de acidificación pueda cambiar dependiendo de la lejía negra específica, es decir puede cambiar entre diferentes plantas de celulosa.

La razón para la filtrabilidad mejorada es debida probablemente a un fenómeno identificado como maduración de Ostwald, que se permite que se produzca durante el tiempo de almacenamiento. La maduración de Ostwald es un fenómeno donde, a lo largo del tiempo, pequeñas partículas de lignina precipitadas se disuelven y se redepositan sobre partículas de lignina precipitadas más grandes. Este redepósito sobre partículas de lignina más grandes se produce porque las partículas más grandes son más favorecidas energéticamente que las partículas más pequeñas. Mientras se mantiene el pH bastante constante durante el tiempo de almacenamiento no se induciría ninguna nueva precipitación de pequeñas partículas/núcleos de lignina debido a reducción adicional del pH, y el crecimiento de partículas de lignina de la lignina precipitada inicialmente es favorecido en su lugar. Cualquier precipitación de lignina adicional en la siguiente segunda fase de acidificación tiene lugar a continuación de forma predominante

como crecimiento de partículas de lignina de las partículas formadas durante el almacenamiento.

5 Dado que el efecto de maduración de Ostwald es un cambio de una estructura no homogénea a lo largo del tiempo, el tiempo de almacenamiento debe implementarse de modo que la mayor parte de este efecto pudiera llegar a efecto y el tiempo de almacenamiento debe ser de al menos 25 minutos. Cualquier incremento del tiempo de almacenamiento por encima de este tiempo mínimo es probable que incremente el tamaño de partícula y, de este modo, mejore la filtrabilidad de las partículas de lignina finales. Sin embargo, ensayos han demostrado que la mayor parte de este efecto se había obtenido después de 45 minutos y solamente efectos suplementarios marginales se habían mostrado prolongando el tiempo de almacenamiento más de 60 a 90 minutos. Dado que hay un coste de inversión asociado con cualquier recipiente de almacenamiento que aumenta con el tamaño, un tiempo de almacenamiento de aproximadamente 60 minutos es una selección comercialmente sólida.

10 Debe observarse que, si la capacidad de filtración se mejora de modo que el tiempo de filtración se reduzca en el 50%, podría seleccionarse un equipo de separación mucho más pequeño.

15 Si se usa un filtro de referencia para el proceso de separación después de un tratamiento de acuerdo con la curva N°1, a continuación un filtro con solamente aproximadamente el 50% del área de este filtro de referencia sería necesario después del tratamiento de acuerdo con las curvas N°2 y N°9. Y si se usa el tratamiento óptimo de acuerdo con curva N°5, entonces solamente aproximadamente el 25% del área de este filtro de referencia sería necesario.

20 Debe observarse que solamente una parte del contenido de lignina se busca para precipitación, a medida que la lejía negra residual BL_{OUT} es enviada al proceso de recuperación convencional, y por lo tanto cierta cantidad de lignina es necesaria a fin de mantener parte del contenido de combustible, es decir valor calórico, para la caldera de recuperación. Por lo tanto, es de importancia que la lejía negra residual después del proceso de precipitación siga siendo alcalina y no se añadan problemas en el proceso de recuperación posterior. El proceso Lignoboost es, por lo tanto, ideal para plantas de celulosa 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 capacidad adicional para manipular volúmenes de lejía negra incrementados. En su lugar, la capacidad del proceso de elaboración de pasta podría incrementarse, y los volúmenes de lejía negra incrementados se cumplen con un proceso complementario que produce un combustible "verde" de gran valor.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la separación de lignina de lejía negra original (BL_{IN}) que tiene un primer valor de pH, que comprende las siguientes fases en secuencia:
- 5 una primera fase de precipitación (PR 1) en la que una primera carga acidificante se añade a la lejía negra original a fin de rebajar el valor de pH de la lejía negra original a un segundo nivel de pH, con lo que menos del 10% del contenido de lignina total se precipita como partículas nucleadas, estando dicho segundo nivel de pH al menos 1 unidad de pH por debajo del nivel del primer valor de pH,
- 10 una primera fase de almacenamiento (ST) en la que la lejía negra original se mantiene en o por debajo del segundo nivel de pH durante un tiempo de retención de al menos 25 minutos, fase de almacenamiento durante la cual las partículas de lignina precipitadas aumentan de tamaño aumentando de este modo la filtrabilidad de la lignina precipitada,
- 15 una segunda fase de precipitación (PR 2) en la que una segunda carga acidificante se añade a la lejía negra original acidificada desde la primera fase de precipitación a fin de rebajar el valor de pH a un tercer nivel de pH con lo que más del 20% del contenido de lignina total precipita adicionalmente y preferentemente como crecimiento de partículas de lignina nucleadas formadas después de la primera fase de almacenamiento, estando dicho tercer nivel de pH al menos 1 unidad de pH por debajo del nivel del segundo valor de pH,
- 20 seguida por una fase de separación en la que la lignina precipitada se separa de la fase líquida restante de la lejía negra original acidificada.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el tiempo de retención en la fase de almacenamiento es de al menos 45 minutos y preferentemente de aproximadamente 60 a 90 minutos.
- 25 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el 50-80% del contenido de lignina total en la lejía negra original (BL_{IN}) precipita en total después de la segunda fase de precipitación, y porque el nivel de pH de la lejía negra original acidificada sigue siendo alcalino, es decir tiene un nivel de pH por encima de 7,0 y preferentemente de aproximadamente 10, después de la segunda fase de precipitación.
- 30 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** al menos una de la primera o la segunda carga acidificante comprende gas acidificante.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** el gas acidificante es rico en dióxido de carbono.
- 35 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** el gas acidificante tiene su origen a partir de gases de combustión ventilados desde un horno de cal (LK).
- 40 7. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** al menos una parte de la trayectoria de flujo del primer gas acidificante (G_{1a}) conducido a través de la primera fase de precipitación tiene una trayectoria de flujo aleatoria que cambia constantemente de dirección de flujo sin ninguna trayectoria de flujo recta más larga de 5 centímetros, preferentemente menor de 1 centímetro, dicha trayectoria de flujo creada mediante una compactación aleatoria de cuerpos de relleno en dicha trayectoria de flujo.
- 45 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** al menos una parte de la trayectoria de flujo de la lejía negra original procedente de la primera fase de precipitación conducida a través de la segunda fase de precipitación tiene una trayectoria de flujo abierta que permite una trayectoria de flujo recta más larga que 5 centímetros, con restricciones de flujo que permiten que la lignina precipitada se mueva con el flujo de la lejía negra con una desviación de flujo de la lignina precipitada que es menor de 80 grados en relación con la dirección de flujo general de la lejía negra a través de la segunda fase de precipitación, permitiendo de este modo que cualesquiera

partículas de lignina precipitadas fluyan con al menos un vector de flujo que es paralelo al flujo general.

5 9. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** la lejía negra original (BL_{IN}) está fluyendo hacia abajo en la primera fase de precipitación (PR 1) en la que un primer gas acidificante es conducido contracorriente al flujo de lejía negra original.

10 10. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** la lejía negra original (BL_{IN}) está fluyendo hacia arriba en la primera fase de precipitación (PR 1) en la que un primer gas acidificante es conducido concurrente con el flujo de lejía negra original.

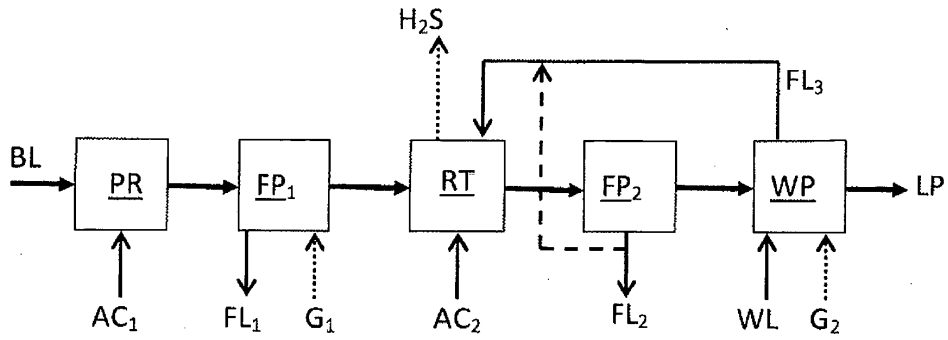


Fig. 1 Técnica anterior

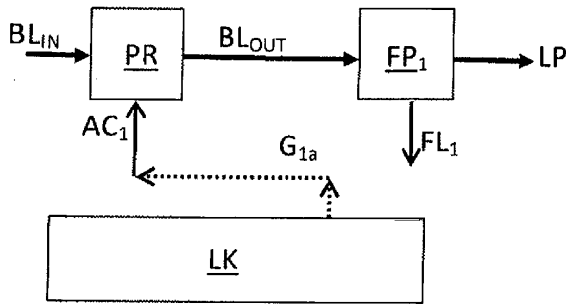


Fig. 2

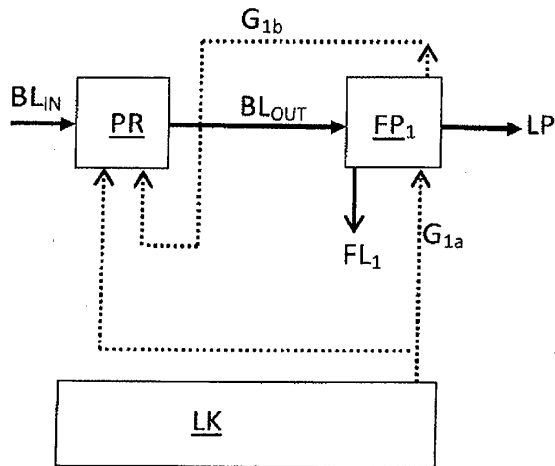


Fig. 3

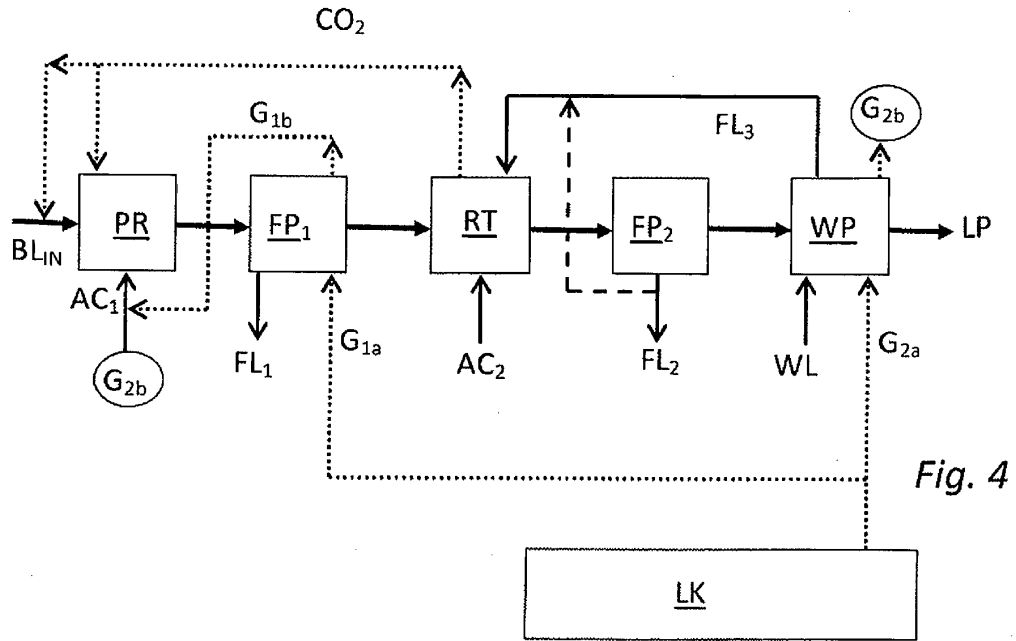


Fig. 4

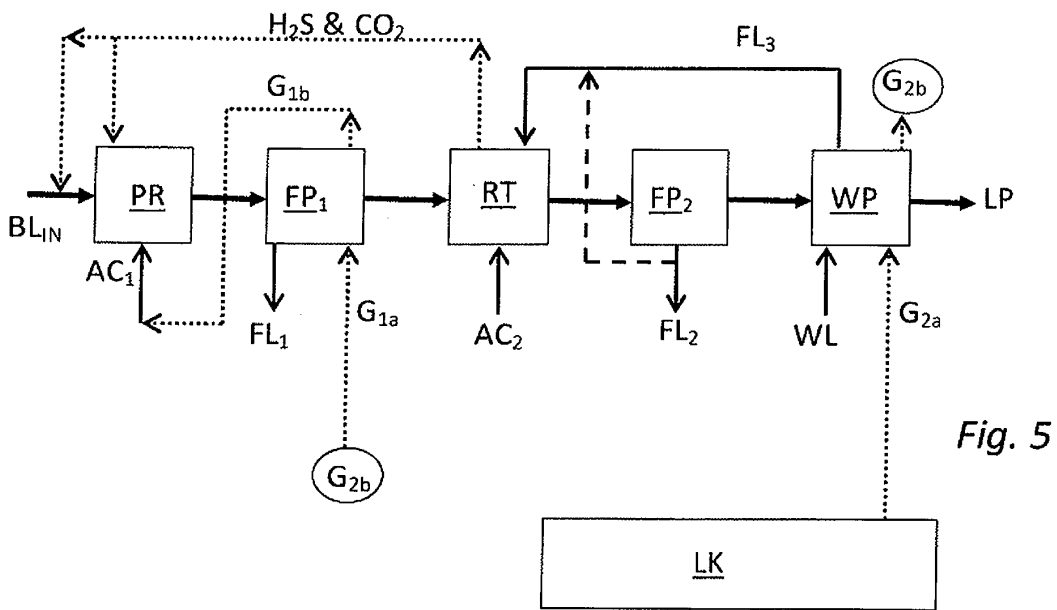


Fig. 5

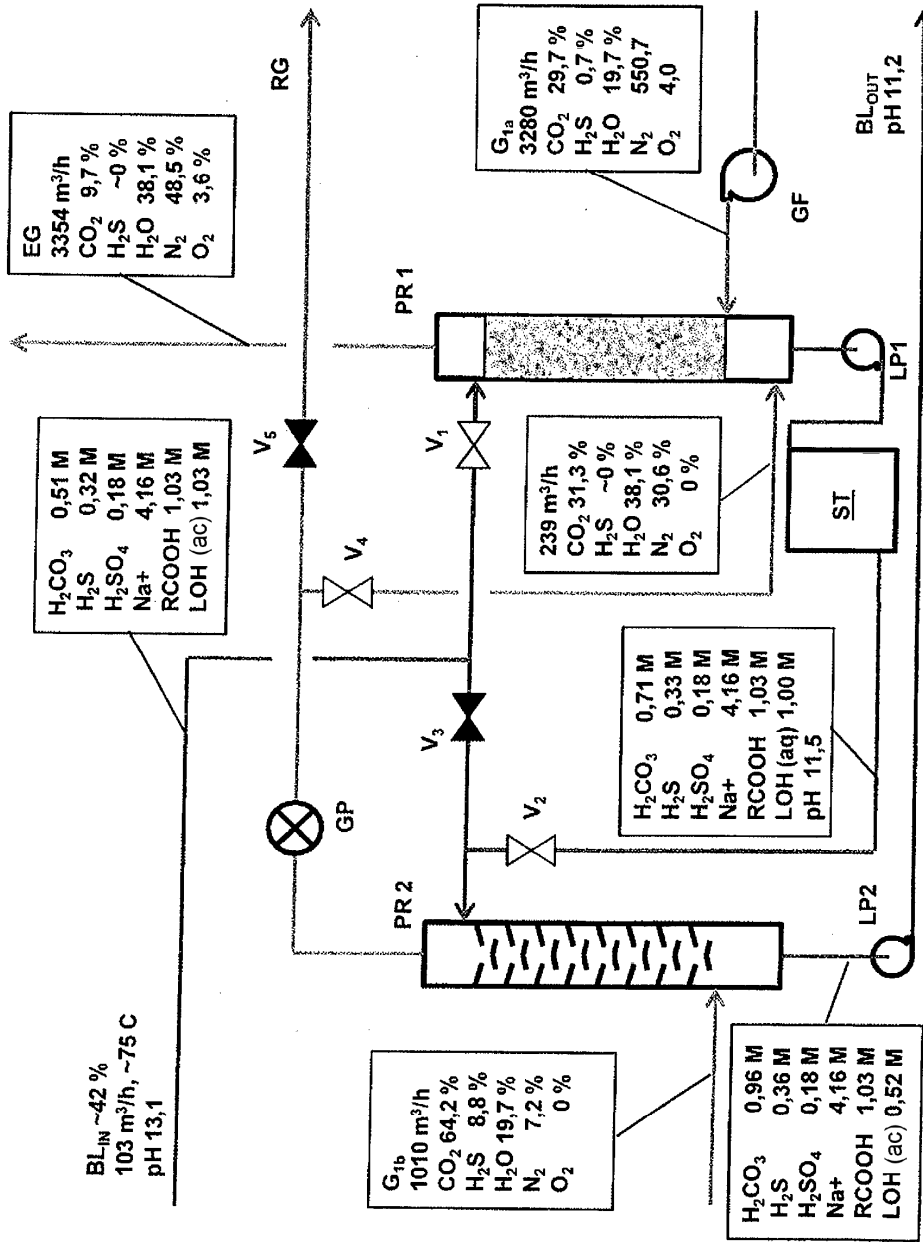


Fig. 6

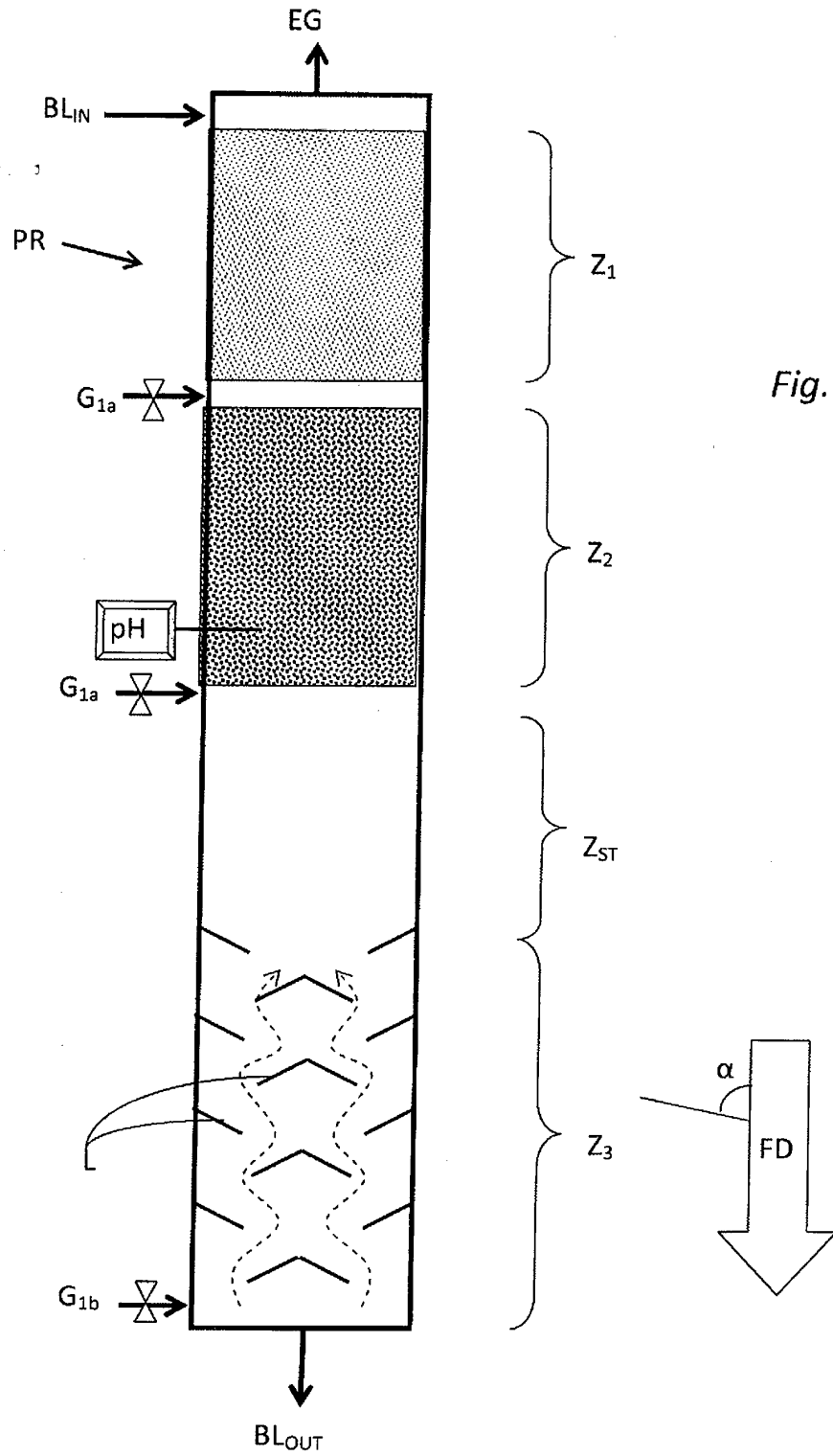


Fig. 7

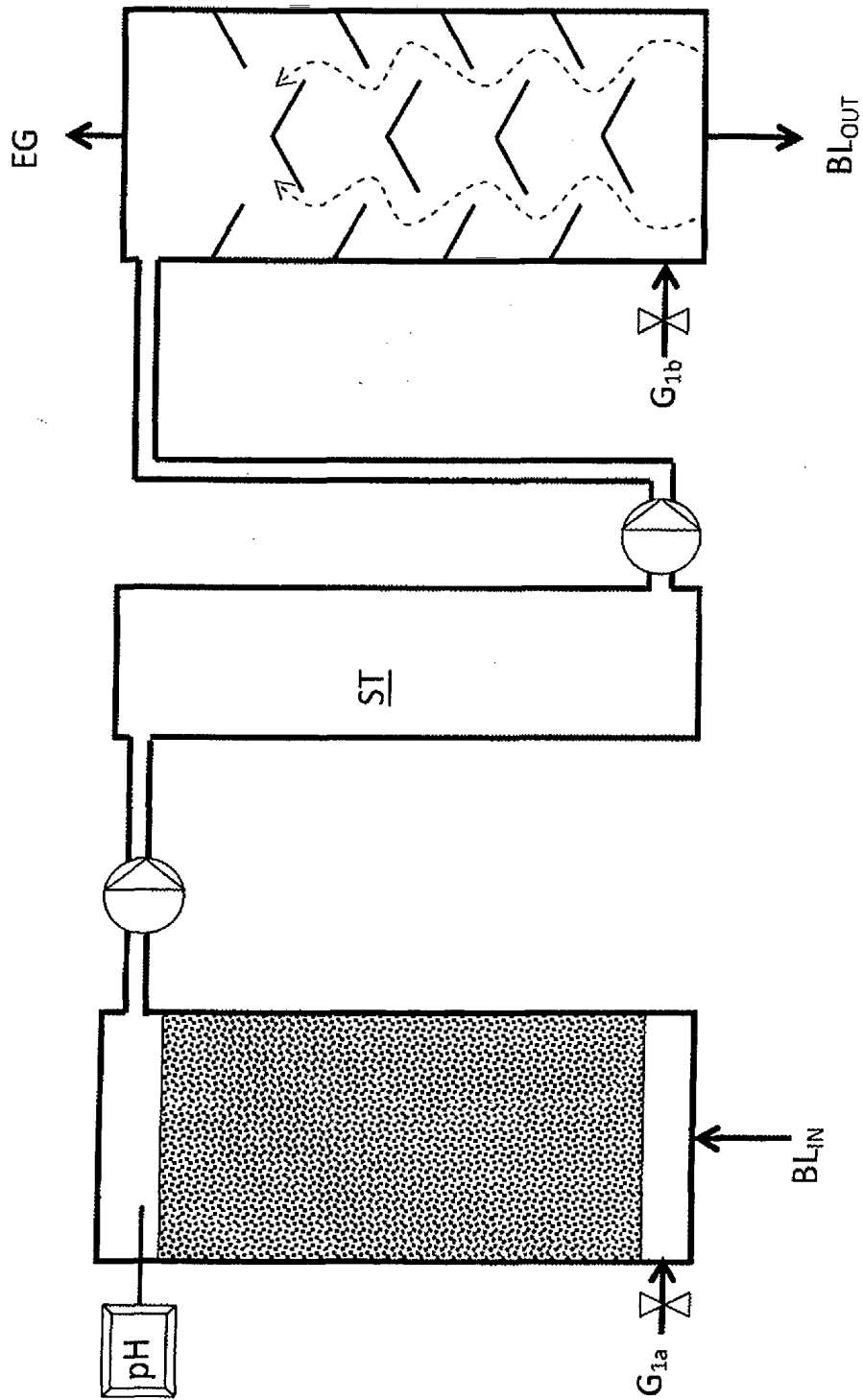
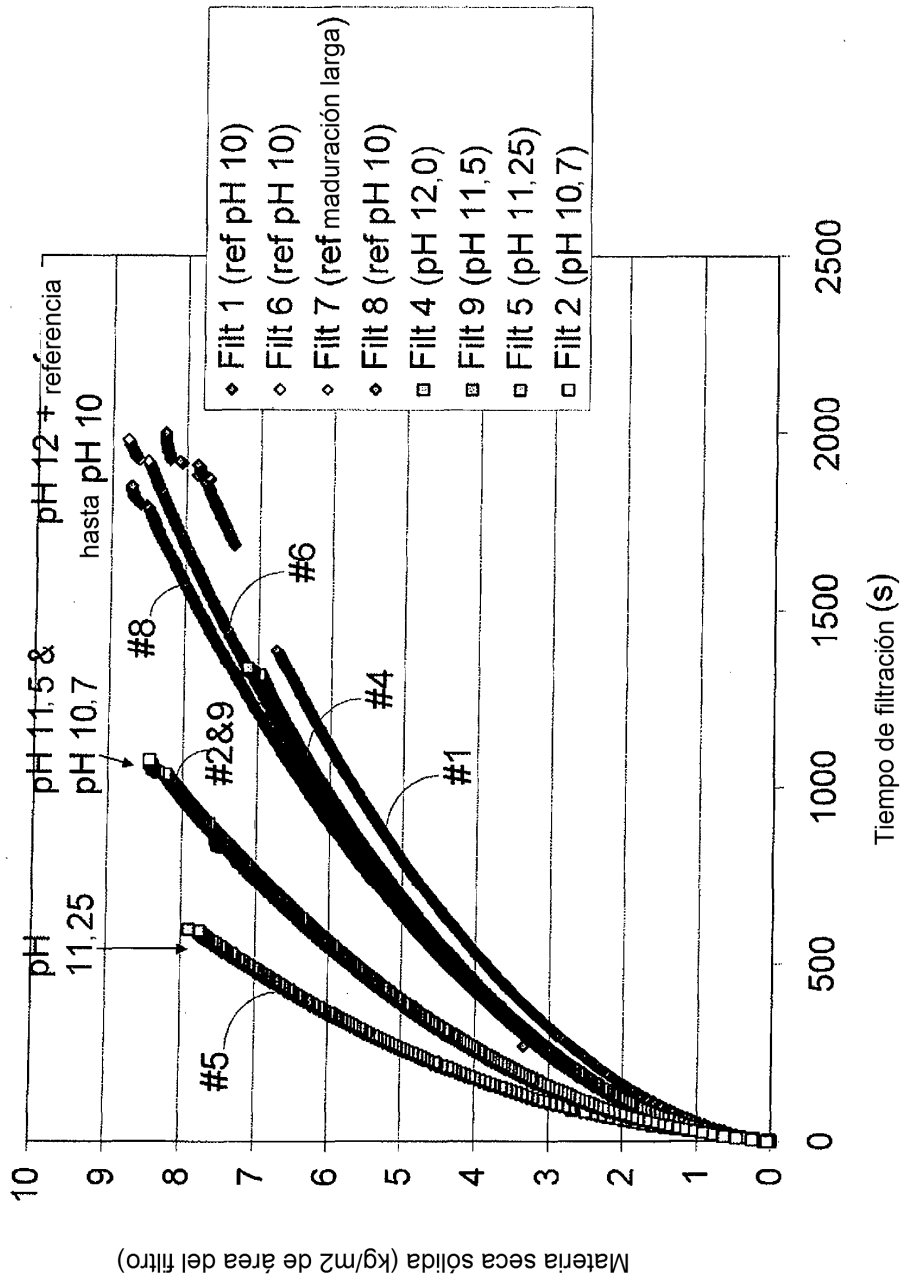


Fig. 8



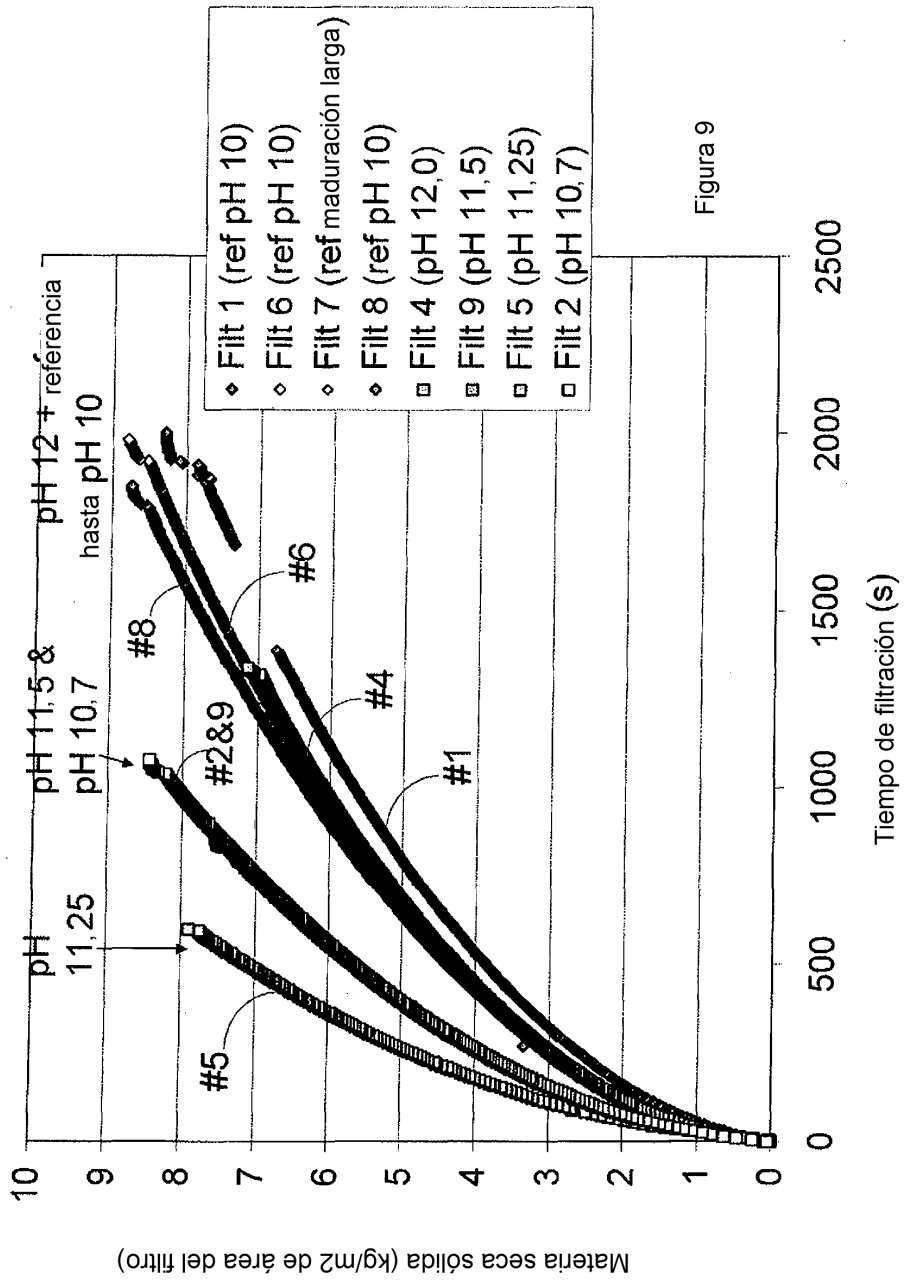


Figura 9