

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 916**

51 Int. Cl.:

D21C 11/00 (2006.01)

C07G 1/00 (2011.01)

C08H 8/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2011 PCT/SE2011/050830**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2012 WO12177198**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2011 E 11868406 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2723939**

54 Título: **Método de separación de lignina del licor negro que comprende múltiples etapas de acidificación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BJÖRKLUND, PETER;
WIMBY, MARTIN y
WALLMO, HENRIK**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 658 916 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 lignina del licor negro que comprende múltiples etapas de acidificación

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 divulgan el novedoso procedimiento

20 LignoBoost™ que en la actualidad comercializa Metso, y de las cuales, el documento WO 2006/031175 describe el proceso de lavado ácido en dos etapas básicas y el documento WO2006/038863 describe una mejora del proceso en el que se añaden al proceso sulfato o iones de sulfato.

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 nuevos supone una gran parte del costo operativo y la viabilidad comercial del proceso es inferior.

25 Estos problemas podrían reducirse, si el proceso se optimiza para un requerimiento mínimo de carga de productos químicos nuevos, haciendo que el producto de lignina sea comercialmente sólido. Acidificantes en forma de flujo de residuos generados a partir de los 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 acidificante se usa para disminuir el nivel de pH hasta el punto en 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 subsiguiente disminución adicional del pH a partir de 11,5 requiere mucho menos acidificante para el mismo orden de valor de pH absoluto rebajado.

40 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 (H₂SO₄) para el lavado y la lixiviación de los metales de la lignina. El ácido sulfúrico se podría añadir como un ácido sulfúrico nuevo 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".

50 Otro problema con el proceso divulgado en el documento WO 2006/031175 es que puede haber un problema de eliminación de los gases de H₂S fuertemente olorosos que son emitidos desde el tanque de resuspensión y purgados del proceso, y se sugiere que estos sulfuros de hidrógeno podrían agregarse al proceso de fabricación de pulpa para aumentar la sulfidez y posiblemente aumentar el rendimiento en el proceso de fabricación de pulpa. Sin embargo, tal reconducción de los gases de H₂S fuertemente malolientes a otra parte de la fábrica de celulosa introduce riesgos de emisiones de estos gases durante el transporte y almacenamiento. Es mucho mejor usar estos gases en la ubicación o en el proceso que produce estos gases.

55 Dado que la constitución química del licor negro original puede cambiar durante la operación, generalmente debido a cambios en el procesamiento de la pulpa y cambios en el material de madera utilizado o en las condiciones de cocción, el primer proceso de precipitación para precipitar partículas de lignina del licor negro original puede necesitar adaptación a las condiciones presentes. Como son de aplicación diferentes requisitos para la primera fase de precipitación, en la que el objetivo es principalmente la disminución del pH, y la segunda fase de precipitación, en la que la lignina comienza a precipitar, será difícil diseñar un sistema que cumpla con ambos tipos de requisitos.

60 El documento US5061343 se refiere al tratamiento de licores negros débiles oxidados o efluentes de etapas de blanqueo alcalino, particularmente efluentes de blanqueo de la deslignificación de oxígeno y/u ozono y/o peróxido de

5 hidrógeno en etapas de proceso que incluyen una celda electrolítica para recuperar NaOH, lignina, O₂, H₂ y para lograr otros beneficios importantes, los más importantes de los cuales son (i) descargar el horno de recuperación del evaporador y la planta de caustificación del horno de cal, y (ii) hacer posible que una fábrica aplique técnicas de blanqueo sin o con poco cloro sin sobrecargar su horno de recuperación y/o el horno de cal sin que requieran un nuevo sistema de recuperación de mayor tamaño, el tratamiento electrolítico se puede llevar a cabo con uno o con una combinación de los tipos de efluentes mencionados anteriormente.

SUMARIO DE LA INVENCION

10 La invención se basa en el hallazgo de que el proceso de precipitación debe dividirse en al menos dos fases distintivas, cada una adaptada a la fase actual en la fase de precipitación y provista de su propio suministro de acidificante.

De este modo, la invención se refiere a un método para la separación de la lignina del licor negro original según se define en la reivindicación independiente 1.

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

20 Preferiblemente, al menos el 30% del contenido total de lignina en el licor negro original (BL_{IN}) precipita en total después de la segunda fase de precipitación, y el nivel de pH del licor negro original acidificado sigue siendo alcalino, es decir, tiene un nivel de pH por encima de 7,0 y preferiblemente por encima de 10, después de la segunda fase de precipitación. Mediante esta realización podría extraerse una parte del contenido total de lignina, normalmente alrededor del 50% del licor negro original, conservando todavía una parte del valor térmico del licor negro tratado para cualquier combustión posterior en una caldera de recuperación, y el resto de la parte líquida del licor negro original podría mezclarse nuevamente en la mayor parte del licor negro original sin causar ningún problema asociado con la mezcla de flujos de residuos ácidos al licor negro.

25 De acuerdo con una realización preferida, también al menos una de las cargas acidulantes primera o segunda comprende gas acidificante. Es decir, también se podría usar el acidificante líquido, pero los gases residuales ácidos están a menudo disponibles en una fábrica de celulosa y suponen una contaminación potencial si no se destruyen mediante costosos sistemas de limpieza de gases residuales. Por lo tanto, es preferible usar estos gases como acidificantes en el método de la invención. Preferiblemente, el gas acidificante es rico en dióxido de carbono, y puede tener su origen en gases de combustión emitidos desde un horno de cal que contiene naturalmente grandes cantidades de dióxido de carbono.

30 Como el método de la invención incluye al menos dos fases distintas que usan cargas de gas acidificante, al menos una parte del curso de flujo del primer gas acidificante conducido a través de la primera fase de precipitación puede tener un curso de flujo aleatorio que cambia constantemente la dirección del flujo sin curso de flujo recto de más de 5 centímetros, preferiblemente de menos de 1 centímetro, siendo dicho curso de flujo creado mediante el empaquetamiento aleatorio de cuerpos de relleno en dicho curso de flujo. Tal conducción de los gases a través del flujo de licor negro aumenta la capacidad de disolución del gas acidificante y, por lo tanto, obtiene un mismo pH en dicha fase con menos carga de gas acidificante o un pH más bajo con una carga similar. Los cuerpos de relleno utilizados podrían ser preferiblemente de un tipo similar a los anillos Rachig normalmente utilizados en columnas o filtros en contacto con gas, u otra forma de cuerpos de relleno irregulares.

35 En una realización adicional, también al menos una parte del curso de flujo del licor negro original conducido desde la primera fase de precipitación a la segunda fase de precipitación podría tener un curso de flujo abierto que permita un curso de flujo recto de más de 5 centímetros, con restricciones de flujo que hagan que la lignina precipitada se mueva con el flujo del licor negro con una deflexión del flujo de la lignina precipitada inferior a 80 grados en relación con la dirección de flujo general del licor negro a través de la segunda fase de precipitación, permitiendo así el flujo de partículas de lignina precipitadas con al menos un vector de flujo paralelo al flujo general. Con este diseño podría evitarse que la lignina precipitada pudiera bloquear la trayectoria del flujo del licor negro y detener por completo el proceso.

40 En otra realización del método de la invención que usa gas acidificante es en el licor negro original que fluye corriente abajo en la primera fase de precipitación en el que un primer gas acidificante se conduce a contracorriente al flujo del licor negro original. Esta realización puede permitir un tiempo de retención más largo del acidificante en el flujo de licor negro, y aumentar la capacidad de disolución del gas acidificante.

45 Como realización alternativa del método de la invención, es en el licor negro original que fluye corriente arriba en la primera fase de precipitación en el que un primer gas acidificante se conduce concurrente con el flujo del licor negro original. Esto puede ser preferible si se precisa una menor concentración de gas acidificante en la posición en la que puede comenzar la precipitación de la partícula del núcleo de lignina, ya que la alta concentración de gas acidificante

puede dar lugar a una formación excesiva de pequeñas partículas de núcleo impidiendo el crecimiento de partículas de lignina.

5 La mayor parte del acidificante necesario para la acidificación y la precipitación de la lignina del licor negro podría obtenerse a partir de gases de combustión emitidos desde un horno de cal en la fábrica. Normalmente, el contenido de dióxido de carbono en estos gases de combustión es muy superior al 25%. Al utilizar estos gases de combustión para la acidificación y la precipitación, las emisiones del horno de cal en relación con el dióxido de carbono se reducirían significativamente, y no se necesitaría agregar dióxido de carbono fresco al proceso de Lignoboost. Solo mediante el uso de los gases de combustión del horno de cal podría reducirse el pH del licor negro de 1,5 a 2,5 unidades, es decir, desde un nivel de pH original por encima del pH 13 hasta un nivel de pH del orden de 11,5, iniciando así una primera fracción de precipitado de la lignina del licor negro original más pequeña que contiene principalmente pequeñas partículas de núcleo de lignina.

15 En otra realización preferida del método de la invención al menos una parte de los gases de combustión emitidos desde el horno de cal se usa primero para deshidratar la torta de lignina antes de usarse como acidificante en la primera fase de precipitación. Esto mejora la eliminación de agua del producto de lignina y soluciona cualquier problema medioambiental a consecuencia de las emisiones de polvo de la fase de deshidratación. El polvo luego se llevaría a la fase de precipitación y se recogería en el producto de lignina precipitado.

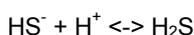
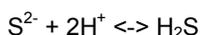
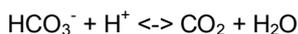
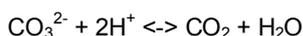
20 En otra realización preferida de la invención, los gases de H₂S emitidos a partir de la segunda fase de acidificación en el proceso de Lignoboost también se reconducen y se mezclan con el licor negro original en la primera fase de precipitación. Mediante esta reconducción, se podría satisfacer casi totalmente la necesidad de agregar un acidificante en la fase de precipitación, utilizando solo gases de combustión del horno de cal y gases internos del proceso. Si el proceso Lignoboost se implementa para precipitar lignina desde un licor negro original semi-evaporado que tiene una concentración de sólidos de aproximadamente un 42 %, se podrían precipitar hasta 9,6 toneladas de lignina por hora a partir de un flujo de licor negro de aproximadamente 103 m³/h.

30 Los gases de H₂S que se emiten desde el tanque de resuspensión en el proceso Lignoboost contienen una gran cantidad de dióxido de carbono, CO₂, residual. Al reconducir este gas rico en H₂S y CO₂ de vuelta a la primera fase de acidificación, se obtiene una reducción correspondiente del dióxido de carbono nuevo a añadir. Solo utilizando los gases de combustión del horno de cal en una primera fase podría reducirse el pH del licor negro 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 así una primera fracción de precipitado de la lignina del licor negro original, y la reconducción de los gases H₂S emitidos desde la segunda fase de acidificación a la fase de precipitación podría rebajar el pH de 11,5 hasta un nivel de pH en el orden de 11,2, iniciando así una segunda fracción de precipitado de la lignina del licor negro original más grande.

40 Según se indicó anteriormente, la etapa de precipitación podría implementarse en una primera y una segunda fases que podrían llevarse a cabo en un mismo recipiente o en dos recipientes separados. Cuando la etapa de precipitación comprende dos fases de precipitación separadas, tratando el licor negro original en serie, al menos una parte de los gases de combustión ricos en dióxido de carbono procedentes del horno de cal podría agregarse a la primera fase de la primera etapa de precipitación. Como los gases de combustión del horno de cal llegan en grandes volúmenes, este proceso de absorción podría optimizarse para el contenido de dióxido de carbono de estos grandes volúmenes de gas.

45 Si la etapa de precipitación comprende dos fases de precipitación separadas, entonces los gases residuales emitidos desde la segunda etapa de acidificación podrían reconducirse y mezclarse con el licor negro original en la segunda fase de la primera etapa de precipitación.

50 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:



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

5 En otra realización preferida del método de la invención, los gases de combustión procedentes del horno de cal se usan primero para deshidratar la torta de lignina o el producto de lignina en al menos una de las etapas de deshidratación primera, segunda y tercera antes de usarse como acidificante en la etapa de precipitación. Este uso de los gases de combustión calientes como medio de deshidratación de la torta de lignina o el producto de lignina podría implementarse en una o varias posiciones del proceso Lignoboost en paralelo o preferiblemente en serie enviando los gases de combustión a contracorriente del flujo de lignina durante el proceso.

10 En otra realización preferida adicional del método de la invención el proceso completo, 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. Preferiblemente, el proceso completo desde la segunda etapa de acidificación se mantiene en condiciones ácidas incluso por debajo de pH 4. El nivel de pH más preferido durante todo el proceso es un pH de 1 a 3,5. Esto evitaría que cualquier lignina separada se disolviera de nuevo, y la lignina precipitada se someterá a lixiviación repetida de metales y otros componentes no deseados, cumpliendo los objetivos de obtener un producto de lignina limpio con alto rendimiento.

15 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, preferiblemente mediante el uso de iones de metal alcalino o iones de metal alcalinotérreo, y más preferiblemente iones de calcio.

20 Se entiende en toda la presente descripción que la expresión “deshidratación” abarca cualquier medio de deshidratación. Preferiblemente, la deshidratación se lleva a cabo usando centrifugación, un aparato de filtro de prensa, un filtro de banda, un filtro rotatorio, tal como un filtro de tambor, o un tanque de sedimentación, o un equipo similar, más preferiblemente se usa un aparato de filtro de prensa.

25 Se entiende en toda la presente descripción que la expresión “licor negro original” abarca el licor de cocción gastado de un digestor, teniendo la mayor parte de la lignina del material de celulosa original disuelto en el “licor negro original”. El “licor negro original” puede tener también un gran contenido de material orgánico e inorgánico, pero también puede haber pasado por procesos de separación para extraer trementina u otros constituyentes específicos, manteniendo inalterado el volumen de lignina disuelta.

30 Se entiende en toda la presente descripción que la expresión “horno de cal” abarca la planta de conversión en la isla de recuperación en la que el carbonato de calcio en el lodo calcáreo obtenido en la planta de recaustización se calcina en óxido de calcio y se reutiliza en el ciclo de cal.

35 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

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

40 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 los 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;

45 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;

50 La Fig. 6 muestra un diagrama de proceso de un ejemplo de implementación del proceso de precipitación de la invención utilizando dos recipientes para las diferentes fases de la etapa de precipitación;

La Fig. 7 muestra una implementación alternativa del método de la invención que usa un solo recipiente para varias fases de la etapa de precipitación;

55 La Fig. 8 muestra una realización alternativa con un diseño de dos torres.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

60 En la figura 1 se muestra el proceso conocido en el estado de la técnica según el documento WO 2006/031175. La separación de la lignina del licor negro original BL comprende las siguientes etapas secuenciales:

a) Precipitación de la lignina mediante una primera etapa de acidificación del licor negro original BL_{IN} mediante la

adición de un primer ácido o mezcla de ácidos AC₁ en cualquier reactor de precipitación PR adecuado,

b) 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 FP₁ adecuada, que puede drenar un primer filtrado FL₁ de la suspensión de lignina y adicionar un golpe de gas a través de G₁ de la torta de lignina con el fin de desplazar cualquier licor ácido residual,

c) suspensión de la primera torta de filtro de lignina obtenida en la etapa b en una segunda etapa de acidificación utilizando un segundo ácido o mezcla de ácidos AC₂, dicha suspensión hecha en cualquier tanque de resuspensión RT adecuado mientras se descartan los gases fétidos H₂S emitidos,

d) después de lo cual 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/lignina con alto contenido de lignina, dicha deshidratación hecha en cualquier filtro prensa FP₂ adecuado, que puede drenar un segundo filtrado FL₂ de la suspensión de lignina, y al menos una porción de este segundo filtrado FL₂ puede ser recirculada de nuevo a la etapa c, f) lavado de la segunda torta de filtro, dicho lavado realizado en cualquier aparato de lavado WP adecuado, añadiendo un líquido de lavado WL a esta etapa de lavado, y finalmente g) deshidratación de la segunda torta de lignina lavada que obtiene un producto de lignina LP, dicha deshidratación preferiblemente hecha en las últimas etapas del aparato de lavado WP, que pueden drenar un tercer filtrado FU de la segunda torta de filtro/lignina, y al menos una parte de este segundo filtrado FL₂ puede ser recirculada de nuevo a la etapa c, y puede también adicionar un golpe de gas a través de G₂ de la torta de lignina con el fin de desplazar cualquier licor ácido residual.

En la figura 2 se muestran los pasos básicos del proceso de precipitación según el documento WO 2006/031175 mostrado. En esta figura, los gases de combustión G_{1a} obtenidos de un horno de cal LK son enviados directamente a la etapa de precipitación PR. De acuerdo con las realizaciones preferidas de la invención, al menos una parte del primer ácido o mezcla de ácidos añadida a la primera etapa de precipitación deben ser gases ricos en dióxido de carbono y tener su origen en los gases de combustión expulsados de un horno de cal, lo que significa que los gases de combustión podrían enviarse directa o indirectamente a la etapa de precipitación.

En la figura 3 se muestra una realización preferida adicional del proceso de precipitación según el documento WO 2006/031175. Aquí al menos una parte de los gases de combustión G_{1a} procedentes de un horno de cal LK es primeramente utilizada para deshidratar la torta de lignina antes de ser utilizada como acidificante en la primera etapa de precipitación, y los gases residuales G_{1b} desplazados también son añadidos a la etapa de precipitación PR junto con los gases del horno de cal G_{1a} 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 la primera etapa de deshidratación FP₁ 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 AC₂, tras lo cual se obtiene una segunda suspensión de lignina. Esta etapa es seguida a continuación por una segunda etapa de deshidratación FP₂ de la segunda suspensión de lignina que forma una segunda torta de filtro con 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 de la invención, los gases residuales H₂S y CO₂ emitidos de la segunda etapa de acidificación RT también son recirculados y mezclados con el licor negro original en la primera etapa de precipitación PR. En esta realización, los gases del horno de cal enviados directamente y en flujos paralelos G_{1a} y G_{2a} a las etapas de deshidratación FP y WP, y los gases residuales desplazados G_{1b} y G_{2b}, desde estas etapas de deshidratación se recogen y 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 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 se envían directamente a la última etapa de deshidratación WP, y los gases residuales desplazados G_{2b} a partir de esta última etapa de deshidratación se recogen y añaden a una etapa de deshidratación anterior, aquí FP₁. 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 del uso en dichas etapas de deshidratación y a contracorriente del flujo de lignina durante el proceso.

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.

Un procedimiento adicional para la estabilización de la lignina durante el proceso de 2 etapas es, en combinación con una disminución del pH, ajustar la fuerza iónica en la etapa 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 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 el uso de licor negro original de un proceso kraft de obtención de pulpa para madera blanda que tiene un nivel de pH de 13,1 y un contenido de materia seca del 42 %, y las cifras pueden diferir cuando se usan otros licores negros.

Aquí se muestran 2 torres o recipientes de carbonización, PR1 y PR2, conectados en serie. Para la comprensión del flujo a través de las torres, las válvulas V_1 , V_2 , V_4 , en blanco, son válvulas abiertas y las válvulas V_3 , V_5 , coloreadas de negro, son válvulas cerradas. El contenido químico de cada flujo se indica en recuadros ya como concentración total en concentración molecular M o ya en porcentaje. El licor negro original BL_{IN} se introduce en la parte superior de la primera torre PR1 a través de la válvula abierta V_1 , y fluye corriente abajo a la bomba de líquido LP1.

Las torres de carbonización, PR1 y PR2 son preferiblemente de diseño diferente en cuanto a los cursos de flujo interior. Las torres podrían ser de diseño vertical alargado simple con una sección cuadrada. La primera torre de carbonización PR1 alimentada con licor negro original BL_{IN} está optimizada para un área de contacto máxima entre el licor negro y el gas acidificante agregado y puede contener un empaquetamiento aleatorio de cuerpos de relleno, preferiblemente de un tipo como anillos Rachig u otras formas de cuerpos de relleno irregulares, no teniendo preferiblemente dichos cuerpos de relleno una dimensión mayor de 5 centímetros.

Los cuerpos de relleno se seleccionan e instalan en dicha torre de manera que al menos una parte del curso de flujo del primer gas acidificante conducido a través de la primera fase de precipitación tenga un curso de flujo aleatorio que cambie constantemente la dirección del flujo sin curso de flujo recto de más de 5 centímetros de largo, preferiblemente menos de 1 centímetro, siendo creado dicho curso de flujo por empaquetamiento aleatorio de cuerpos de relleno en dicho curso de flujo.

La segunda torre de carbonización PR2 alimentada con licor negro original acidificado de la primera torre está optimizada para evitar el bloqueo a consecuencia de cualquier partícula de lignina precipitada. Si se busca un curso de flujo de gas ondulado y extendido para aumentar el tiempo de contacto entre el gas y el licor negro y, por lo tanto, aumentar la capacidad de disolución del gas acidificante, podrían instalarse laminillas inclinadas simples. Estas laminillas se introducen para frenar el movimiento ascendente del gas a través de la torre y aumentar el tiempo de contacto entre el gas y la fase líquida con el fin de disolver la mayor parte del dióxido de carbono. La inclinación de las laminillas debería hacer posible que el precipitado caiga corriente abajo hacia la salida, evitando la acumulación de precipitado.

Las laminillas inclinadas se seleccionan e instalan en dicha torre de manera que al menos una parte del curso de flujo del licor negro original desde la primera fase de precipitación conducida a través de la segunda fase de precipitación tenga un curso de flujo abierto que permita un curso de flujo recto de más de 5 centímetros de largo, con restricciones de flujo que permiten que la lignina precipitada se mueva con el flujo del licor negro con una deflexión del flujo de la lignina precipitada inferior a 80 grados en relación con la dirección de flujo general del licor negro a través de la segunda fase de precipitación, permitiendo, por lo tanto, que cualquier partícula de lignina precipitada fluya con al menos un vector de flujo paralelo al flujo general.

Para manejar unos 100 m³/h de licor negro original, la altura de la torre puede 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 metro para la segunda torre PR2.

Los gases del horno de cal G_{1a} (que corresponden a la figura 3) se añaden a la parte inferior de la primera torre PR1 a través de una bomba de gas de combustión GF, y cualquier gas residual EG se puede ventilar a la atmósfera. Como se muestra aquí, una gran parte del contenido de dióxido de carbono en los gases de combustión se disuelve en la primera torre PR1, desde el 29,7% hasta el 9,7%. El pH del licor negro original también se reduce en consecuencia de 13,1 hasta 11,5. De esta forma, se precipita una primera pequeña fracción de lignina en esta primera fase de la etapa de precipitación en la primera torre, ya que la cantidad de lignina en forma líquida, LOH (aq), desciende de 1,03 M a 1,00 M, es decir, solo menos del 3% del contenido total de lignina. Esta pequeña parte del precipitado de lignina solo contiene pequeñas partículas de núcleo de lignina que son menos propensas a bloquear el llenado de la primera torre PR1.

Después de esta primera fase, el licor negro, ahora a pH 11,5, se alimenta a la parte superior de la segunda torre PR2 a través de la válvula abierta V_2 , y fluye corriente abajo antes de ser conducido desde la segunda fase de precipitación a través de la bomba de líquido LP2.

5 Los gases de combustión del horno de cal G_{1b} (correspondiente a la figura 3) habiendo pasado una etapa de deshidratación se añaden a la parte inferior de la segunda torre PR2, y cualquier gas residual RG puede ser enviado para la combustión en una caldera, preferiblemente en la caldera de recuperación. Tal y como se muestra aquí, una 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 del licor negro original se reduce aún más a pH 11,2. Una segunda fracción más grande de lignina se precipita adicionalmente de este modo también en esta segunda fase de la etapa de precipitación en la segunda torre ya que la cantidad de lignina en forma líquida, $LOH(aq)$, se reduce de 1,00 M a 0,52 M, es decir, en total una precipitación en esta fase de aproximadamente un 48 % de la lignina disuelta alimentada en esta etapa.

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

15 En la figura 7 hay una realización alternativa con un diseño de torre única para la etapa de precipitación. Aquí se muestran 3 fases $Z_1/Z_2/Z_3$ en dicha torre que tienen diferentes empaquetamientos con cuerpos de relleno y laminillas. Aquí se alimenta el licor negro original BL_{IN} en la parte superior de la torre y alcanza una primera fase Z_1 cargada con cuerpos de relleno de pequeño tamaño. El gas acidificante se agrega debajo de esta primera fase a través de G_{1a} y fluye hacia arriba en contra del flujo descendente de licor negro. El gas residual se ventila a través de EG.

20 A continuación, el licor negro parcialmente acidificado de la primera fase desciende a través de una segunda fase Z_2 cargada con cuerpos de relleno de pequeño tamaño, preferiblemente con un tamaño mayor que los cuerpos de relleno de la primera fase. El gas acidificante se agrega también por debajo de esta segunda fase a través de G_{1a} y fluye hacia arriba en contra del flujo descendente de licor negro.

25 Después de la segunda fase, el licor negro acidificado adicional de la segunda fase desciende a través de una tercera fase Z_3 . El nivel de pH en la parte inferior de la segunda fase se controla preferiblemente mediante al menos una medición de pH como se indica para permitir el control de que el pH esté próximo a la condición para la precipitación de partículas de lignina de cualquier orden significativo (preferiblemente no más de un pequeño porcentaje en esta posición).

30 El nivel de pH real en el que la precipitación de lignina alcanza valores superiores a 2-5 % puede diferir del nivel de pH identificado en la prueba, pero en general este nivel es normalmente de alrededor de pH 11,5.

35 En esta tercera fase (similar a la segunda fase en la figura 6), las laminillas son instaladas de manera que el flujo del licor negro acidificado que se conduce a través de la última fase tenga una trayectoria de flujo abierta que permita un curso de flujo recto de más de 5 centímetros de largo. Preferiblemente, las restricciones de flujo, es decir, las laminillas L, permiten que la lignina precipitada se mueva con el flujo del licor negro. Como se indica con la flecha FD, la dirección de flujo general a través de esta última fase, y el ángulo de deflexión es preferiblemente menor que 80 grados en relación con la dirección de flujo general FD del licor negro a través de la segunda fase de precipitación. Esta desviación permite que cualquier partícula de lignina precipitada se purgue y fluya con al menos un vector de flujo paralelo al flujo general FD. Si el ángulo de deflexión es de 90 grados, podría crearse una zona estancada y las partículas de lignina podrían comenzar a acumularse.

40 En la figura 8 todavía hay una realización alternativa con un diseño de dos torres para la etapa de precipitación. Aquí se muestra una primera fase en una torre de flujo ascendente y una segunda fase en una torre de flujo descendente, con un denso empaquetado de cuerpos de relleno en la primera torre de flujo ascendente.

45 Se debe observar que solo 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 tanto se necesita una cierta cantidad de lignina para mantener algunos de los contenidos de combustible, es decir, el valor térmico, para la caldera de recuperación. Por lo tanto, es importante que el licor negro residual después del proceso de precipitación todavía sea alcalino y no añada problemas al posterior proceso de recuperación. El proceso Lignobost es, por lo tanto, ideal para 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 una mayor capacidad para manejar mayores volúmenes de licor negro. En cambio, se podría aumentar la capacidad del proceso de producción de pulpa, y el aumento de los volúmenes de licor negro se satisfaría con un proceso complementario produciendo un combustible "verde" de gran valor.

50
55
60

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la separación de lignina del licor negro original (BLIN) que tiene un primer valor de pH, que comprende las siguientes fases en secuencia:
- 10 una primera fase de precipitación (PR 1) en la que se añade una primera carga acidificante al licor negro original con el fin de disminuir el valor de pH del licor negro original a un segundo nivel de pH con lo que se precipita menos del 10% del contenido total de lignina y preferiblemente como partículas de núcleo pequeño, estando dicho segundo nivel de pH al menos 1 unidad de pH por debajo del primer valor de pH,
- 15 una segunda fase de precipitación (PR2) en la que se añade una segunda carga acidificante al licor negro original acidificado de la primera fase de precipitación para disminuir el valor de pH a un tercer nivel de pH con lo que la lignina se precipita adicionalmente y preferiblemente en forma de crecimiento de las partículas de núcleo formadas en la primera fase de precipitación y crecimiento de partículas de núcleo precipitadas en la segunda fase de precipitación, estando dicho tercer nivel de pH al menos 0,1 unidades de pH por debajo del segundo valor de pH, por lo que al menos el 30% del contenido total de lignina en el licor negro original (BLIN) se precipita en total después de la segunda fase de precipitación, y el nivel de pH del licor negro original acidificado es aún alcalino, es decir, tiene un nivel de pH superior a 7,0 después de la segunda fase de precipitación, seguido de
- 20 una fase de separación en la que la lignina precipitada se separa de la fase líquida restante del licor negro original acidificado, enviando dicha fase líquida restante del licor negro original acidificado a una caldera de recuperación en un proceso de recuperación.
- 25 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el licor negro original acidificado tiene un nivel de pH preferiblemente por encima de 10 tras la segunda fase de acidificación.
- 30 3. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** al menos una de las primera o segunda carga de acidificación comprende gas acidificante.
- 35 4. Método según la reivindicación 2, **caracterizado por que** el gas acidificante es rico en dióxido de carbono.
- 40 5. Método según la reivindicación 3, **caracterizado por que** el gas acidificante tiene su origen en los gases de combustión emitidos desde un horno de cal (LK).
- 45 6. Método según la reivindicación 4, **caracterizado por que** al menos una parte del curso de flujo del primer gas acidificante (G1a) conducido a través de la primera fase de precipitación tiene un curso de flujo aleatorio que cambia constantemente la dirección del flujo sin curso de flujo recto de más de 5 centímetros de largo, preferiblemente menos de 1 centímetro, siendo dicho curso de flujo creado por empaquetamiento aleatorio de cuerpos de relleno en dicho curso de flujo.
- 50 7. Método según la reivindicación 5, **caracterizado por que** al menos una parte del curso de flujo del licor negro original desde la primera fase de precipitación conducida a través de la segunda fase de precipitación tiene un curso de flujo abierto que permite un curso de flujo recto de más de 5 centímetros de largo, con restricciones de flujo que permiten que la lignina precipitada se desplace con el flujo del licor negro con una deflexión de flujo de la lignina precipitada inferior a 80 grados en relación con la dirección de flujo general del licor negro a través de la segunda fase de precipitación, permitiendo así que cualquier partícula de lignina precipitada fluya con al menos un vector de flujo que es paralelo al flujo general.
- 55 8. Método según la reivindicación 6, **caracterizado por que** el licor negro original (BLIN) fluye corriente abajo en la primera fase de precipitación (PR1) en la que un primer gas acidificante se conduce a contracorriente del flujo del licor negro original.
- 60 9. Método según la reivindicación 6, **caracterizado por que** el licor negro original (BLIN) fluye corriente arriba en la primera fase de precipitación (PR1) en la que un primer gas acidificante se conduce concurrente con el flujo del licor negro original.

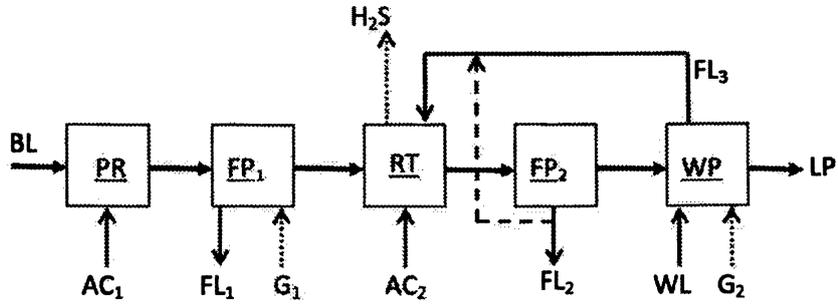


Fig. 1 Estado de la técnica

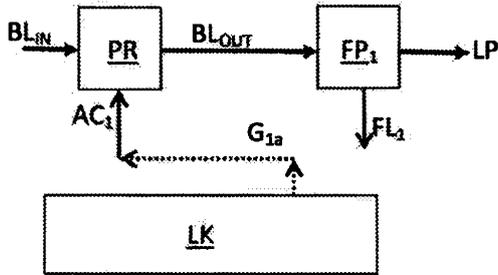


Fig. 2

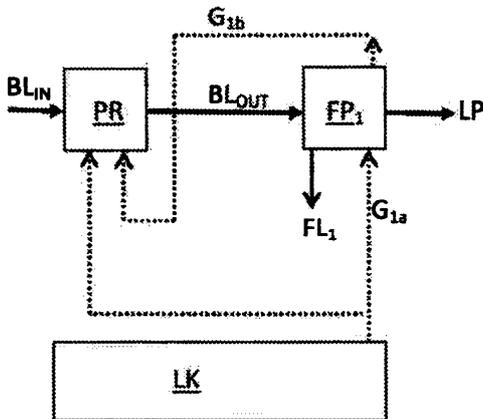


Fig. 3

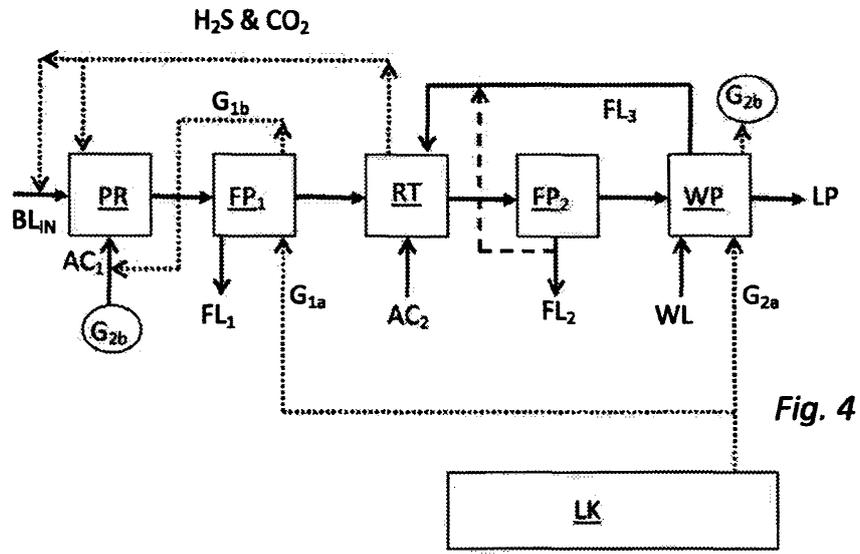


Fig. 4

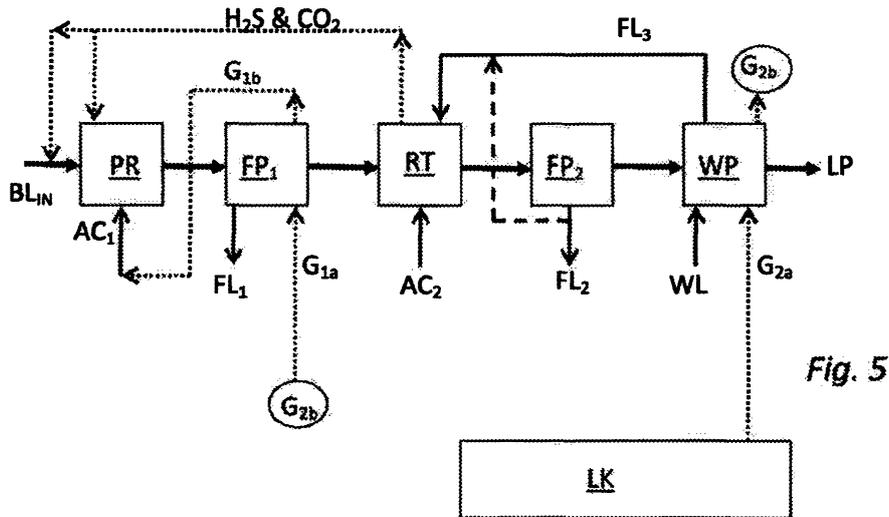


Fig. 5

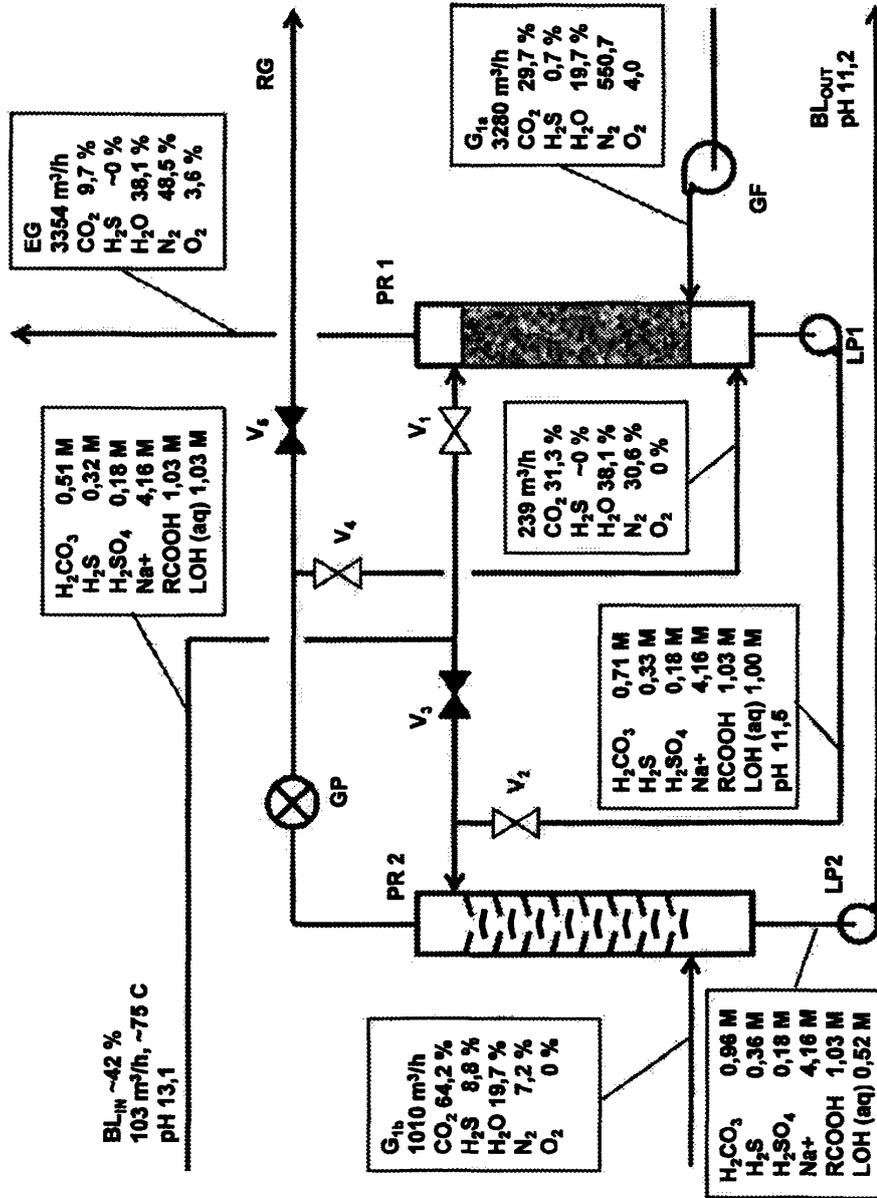
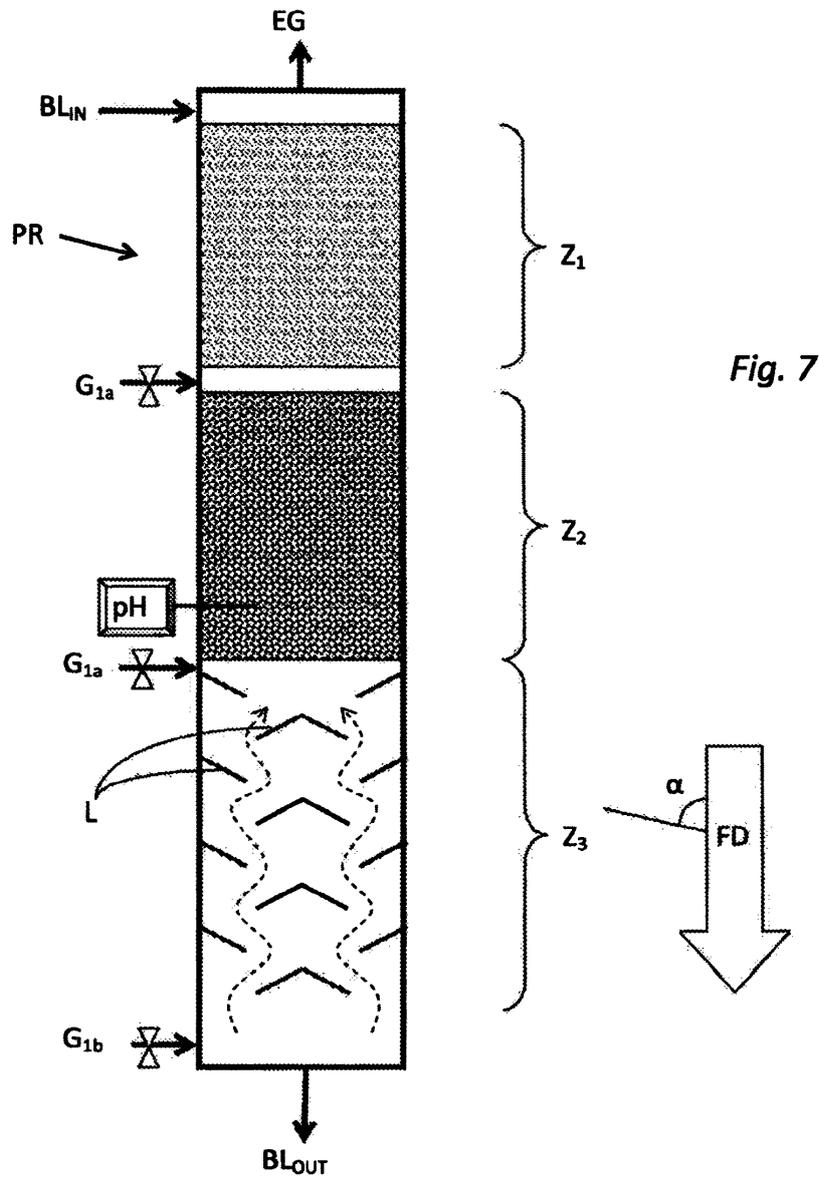


Fig. 6



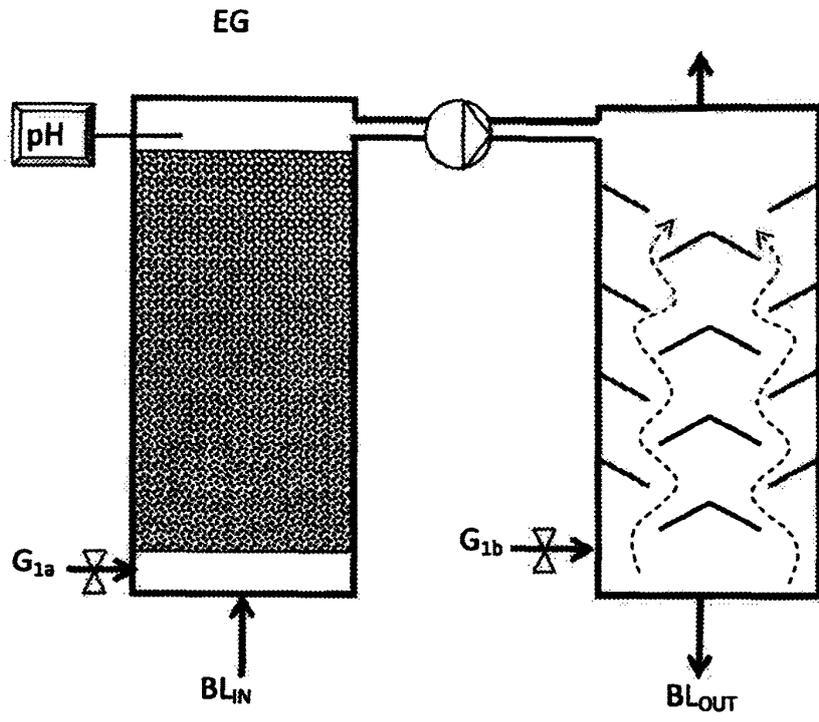


Fig. 8