

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 768**

51 Int. Cl.:

**C02F 1/20** (2006.01)

**B01D 61/24** (2006.01)

**D21C 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2008 PCT/CA2008/001373**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2009 WO09012597**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2008 E 08783286 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2188216**

54 Título: **Proceso para tratar condensados de una fábrica de pasta usando un contactor de fibras huecas**

30 Prioridad:

**26.07.2007 US 935105 P**

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

**18.06.2018**

73 Titular/es:

**FPINNOVATIONS (100.0%)  
570 Boul. St-Jean  
Pointe-Claire, QC H9R 3J9, CA**

72 Inventor/es:

**JEMAA, NACEUR;  
PALEOLOGOU, MICHAEL y  
O'CONNOR, BRIAN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 672 768 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

Proceso para tratar condensados de una fábrica de pasta usando un contactor de fibras huecas

5 Campo técnico

Esta invención se refiere a un método de tratamiento de una corriente de efluente de una fábrica de pasta para producir una corriente que pueda reciclarse a la fábrica de pasta.

10 Técnica anterior

Un contactor de fibras huecas está compuesto principalmente por un haz de fibras huecas dentro de una carcasa del contactor, con ambos extremos libres embebidos en resina epoxi. Las fibras huecas pueden fabricarse de diversos materiales tales como polipropileno, acetato de celulosa y poliamida. Los métodos de fabricación de estos contactores los describen suministradores tales como Du Pont, Dow, Monsanto, Hercules y Celanese. Algunas de las patentes recientes que describen los modos de fabricación de estos contactores incluyen la Patente de Estados Unidos 5.470.469 de E. I. Du Pont de Nemours and Company, la Patente de Estados Unidos 6.616.841 de Celgard Inc., la Patente de Estados Unidos 5.695.545 de Hoechst Celanese Corporation y la Patente de Estados Unidos 5.695.702 de Millipore Corporation.

20 Los condensados del evaporador de las fábricas de pasta contienen diversos compuestos peligrosos e indeseables, que a menudo impiden que la fábrica pueda reciclar estas corrientes a la línea de fibra y/o la recuperación de productos químicos. Estas corrientes son únicas y diferentes en términos de composición y diversidad con respecto a cualquier otra solución acuosa tratada usando contactores de fibras huecas. De hecho, en el condensado sucio del proceso kraft, se han detectado más de 60 compuestos diferentes. Para ayudar a las fábricas de pasta a avanzar adicionalmente hacia un cierre del sistema, los condensados deben tratarse antes de usarlos para sustituir al agua caliente nueva en diversas operaciones de la fábrica de pasta. Los principales compuestos de azufre reducido total (TRS) encontrados en los condensados del evaporador de las fábricas de pasta kraft son: sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), metil mercaptano ( $CH_3S$ ), dimetil sulfuro ( $CH_3SCH_3$ ) y dimetil disulfuro ( $CH_3SSCH_3$ ). Otros compuestos químicos, presentes en los condensados del evaporador, que contribuyen a la carga orgánica del sistema de tratamiento de efluentes de las fábricas de pasta y papel (normalmente presentados como Demanda Bioquímica de Oxígeno (BOD) o Demanda Química de Oxígeno (COD)) incluyen: metanol, etanol, acetona, metil etil cetona, terpenos, fenólicos y ácidos de resina. Los condensados de una fábrica de sulfito contienen una cantidad significativa de  $SO_2$  así como otros compuestos orgánicos indeseables (por ejemplo, furfural, acetona, ácido acético, diacetilo, furfural mercaptano y furfural metil sulfuro). La mayor parte de estos compuestos indeseables tiene un olor desagradable o repulsivo y la exposición de los trabajadores de la fábrica a los mismos podría conducir a diversos problemas relacionados con la salud. Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar enfoques rentables para retirar estos compuestos de los condensados de una fábrica de pasta.

40 Actualmente, la mayoría de fábricas de pasta kraft usan depuración con aire para retirar la mayor parte de los compuestos TRS o depuración con vapor para retirar tanto los TRS como el metanol de los condensados del evaporador. Otras fábricas kraft echan su condensado al sistema de alcantarillado, lo que provoca problemas de olor en las cercanías de la fábrica y/o una carga hidráulica y orgánica excesiva para el sistema de tratamiento de efluentes. La depuración con aire requiere columnas altas y caras, y puede conducir a problemas operativos tales como formación de espumas, rebosamiento o formación de canales preferentes. La depuración con vapor normalmente está asociada con altos costes de capital y operativos, puesto que se emplea vapor vivo en la mayoría de los casos. En el caso de depuración con vapor, la relación en masa de vapor a condensado necesaria para una retirada adecuada de los TRS y el metanol es del 15 al 20 % en una base en masa. Pueden emplearse otros enfoques, tales como la tecnología de oxidante térmico o la adición química para destruir o enmascarar el olor de los compuestos olorosos; sin embargo, estas alternativas están asociadas con altos costes de capital y/u operativos. Como promedio, la cantidad global de condensado producido por una fábrica de pasta puede ser de aproximadamente 8500 l/tonelada de pasta producida. Una fábrica norteamericana típica produce aproximadamente 1000 toneladas de pasta al día. En la mayoría de los casos, se trata solo una fracción del condensado en un depurador de vapor para la retirada de los TRS y el metanol.

55 La Patente de Estados Unidos n.º 6.110.376 describe un método para tratar el condensado limpio del evaporador usando un sistema de membrana de ósmosis inversa (RO). Esta tecnología se usa en una fábrica kraft en Norteamérica. Sin embargo, la RO requiere altas presiones y grandes áreas de membrana para conseguir los altos flujos requeridos. La Patente de Estados Unidos n.º 4.952.751 se refiere al tratamiento de los condensados del evaporador usando pervaporación. Se usa una membrana de caucho de silicona para retirar el metanol del condensado del evaporador de licor negro. No se consideró que hubiera que retirar de esta corriente otros compuestos olorosos o TRS.

65 La Patente de Estados Unidos 5.911.853 se refiere a un método para retirar los compuestos de azufre de una corriente de condensado de una fábrica de papel inyectando dióxido de carbono al fluido. Después del contacto gas/líquido las corrientes se separan en una unidad de evaporación instantánea.

La Patente de Estados Unidos 4.952.751 se refiere a un método para tratar los condensados del evaporador por pervaporación para retirar diversos compuestos orgánicos (es decir, etanol y acetona). La membrana empleada es una membrana compuesta, con una membrana microporosa revestida con una capa permselectiva ultrafina. Normalmente durante la pervaporación, el lado de la alimentación o la corriente que contiene los compuestos volátiles, está a presión ambiente, mientras que el lado receptor donde se transferirá el soluto está al vacío. Ninguno de los enfoques mencionados anteriormente incluía el uso de una tecnología de contactor de membrana de fibras huecas para el tratamiento de los condensados del evaporador de una fábrica de pasta.

Pueden usarse contactores de fibras huecas para tratar los condensados de una fábrica de pasta de forma eficiente y económica. Estos contactores contienen diversas fibras, se permite que una solución de alimentación acuosa fluya por el interior de las mismas, mientras se permite que un fluido aceptor, o agente de depuración, por ejemplo otra solución acuosa o un vehículo gaseoso, fluya por el exterior de las fibras. Estos contactores pueden proporcionar una transferencia de masa rápida sin rebosamiento o sobrecarga, puesto que el fluido aceptor y la solución de alimentación acuosa fluyen en lados diferentes de la fibra hueca y, por tanto, pueden controlarse mejor. Se asegura una transferencia de masa rápida en estos módulos de fibra hueca mediante la alta área superficial de membrana por volumen unitario. Se ha mostrado que la transferencia de masa de los compuestos volátiles en contactores de fibra hueca, en los que se usa aire como medio de depuración, puede ser un orden de magnitud mayor que la que puede conseguirse en las torres de relleno. En resumen, el uso de estos contactores tiene diversas ventajas con respecto a la depuración con aire:

- Menores caudales de aire cuando se usa aire como el agente de depuración en el contactor de fibras huecas.
- El flujo de la solución de alimentación acuosa y el agente de depuración (solución acuosa o vehículo gaseoso) puede controlarse por separado, puesto que una membrana separa a ambos.
- No hay canalización del flujo acuoso.

#### Divulgación de la invención

Es un objeto de esta invención proporcionar un método de tratamiento de una corriente de efluente de una fábrica de pasta, para producir una corriente que pueda reciclarse a la fábrica de pasta.

Es un objeto particular de esta invención proporcionar un método de retirada de compuestos olorosos y otros compuestos indeseables del condensado acuoso del evaporador de una fábrica de pasta.

Es otro objeto más de esta invención proporcionar una mejora en la fabricación de pasta, en la que los compuestos indeseables se retiran de un condensado acuoso del evaporador de una fábrica de pasta u otro condensado (por ejemplo, condensado del digestor, condensado de gas residual del depurador, condensado sucio) para producir una corriente acuosa reciclable, y dicha corriente reciclable se recicla a la fábrica de pasta. De acuerdo con la invención, se proporciona un método para retirar los contaminantes gaseosos de una corriente de efluente de una fábrica de pasta en forma de condensado de evaporación acuoso, condensado de evaporación acuoso que contiene metanol y contaminantes gaseosos seleccionados del grupo que consiste en dióxido de azufre y compuestos de azufre reducido total (TRS) que comprende:

- proporcionar un contactor de membrana de fibras huecas que comprende una pluralidad de fibras huecas, teniendo cada fibra una pared de membrana hidrófoba porosa que tiene primer y segundo lados opuestos; hacer fluir el condensado de evaporación acuoso a través de dicho contactor, en contacto con los primeros lados de las paredes de las fibras; y
- permitir que dichos contaminantes gaseosos en dicho condensado de evaporación acuoso migren a través de las paredes de la membrana a dichos segundos lados de las paredes de las fibras, dejando una corriente acuosa de metanol en dichos primeros lados de dichas paredes.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un proceso de fabricación de pasta en una fábrica de pasta en el que se forma una corriente de efluente de la fábrica de pasta en forma de condensado de evaporación acuoso, condensado de evaporación acuoso que contiene metanol y contaminantes gaseosos seleccionados de dióxido de azufre y compuestos de azufre reducido total (TRS), en el que los contaminantes gaseosos se retiran del condensado de evaporación acuoso por el método de acuerdo con la invención, se retira una corriente acuosa, se agota en los contaminantes gaseosos y se recicla en la fábrica de pasta como suministro de agua para la fabricación de pasta.

#### Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 ilustra esquemáticamente la operación de un contactor en el método de la invención que emplea un fluido aceptor;

La FIG. 2 es similar a la Fig. 1 pero ilustra el método de la invención que emplea vacío en lugar del fluido aceptor;

5 La FIG. 3 ilustra esquemáticamente el método de la Fig. 1 pero que emplea una pluralidad de contactores en serie;

La FIG. 4 ilustra esquemáticamente el método de la Fig. 2 en el que los compuestos indeseables extraídos se alimentan a una caldera de recuperación;

10 La FIG. 5 es similar a la Fig. 4 pero aplicada al método de la Fig. 1 en el cual el fluido aceptor es aire; y

La FIG. 6 ilustra esquemáticamente el método de la invención como en la Fig. 1 pero que incluye además una etapa de recuperación para recuperar el metanol extraído por el fluido aceptor de un condensado del evaporador de una fábrica de pasta.

15 Descripción detallada de los dibujos

Con referencia adicional a la FIG. 1, un contactor 10 tiene una pluralidad de fibras huecas 12, un puerto de entrada 14 para condensado o solución contaminada 28, un puerto de entrada 16 para una fase de depuración 32, por ejemplo aire o una fase acuosa, un puerto de salida 18 para la fase de depuración contaminada 36 y una salida 20 para el condensado descontaminado 30.

20 El detalle de una fibra hueca 12 que tiene una pared de fibra 22 con un lado interior 24 y un lado exterior 26, ilustra la migración de contaminantes 34 desde el condensado 28 a través de la pared 22 desde el lado interior 24 al lado exterior 26 hacia la fase de depuración 32, y el paso del condensado descontaminado 30 desde la fibra 12.

La FIG. 2 muestra el contactor 10 de la FIG. 1 pero con un vacío 38 que reemplaza a la fase de depuración 32.

30 La FIG. 3 muestra un conjunto 40 de contactores idénticos 10, 50, 100 y 150, tal como se ilustra en la FIG. 1, en serie. En el conjunto, el condensado descontaminado 30 del contactor 10 es el condensado contaminado 58 para el contactor 50, y la fase de depuración contaminada 36 del contactor 10 es la fase de depuración 52 para el contactor 50. Esta relación continúa a través de la serie de contactores 10, 50, 100 y 150, con lo que las fases de depuración 32, 52, 102 y 162 se hacen fases cada vez más contaminadas 36, 56, 106 y 166; y los condensados contaminados 28, 58, 108 y 158 se hacen sucesivamente menos contaminados como condensados descontaminados 30, 60, 110 y 160. En el caso donde las fases de depuración 32, 52, 102 y 162 están basadas en aire, la fase contaminada final 166 puede alimentarse a un quemador (no mostrado) para la destrucción de los contaminantes; y el condensado descontaminado 160 es la fase más limpia, que puede reciclarse a la fábrica de pasta.

40 La fase de depuración podría fluir también en contracorriente respecto al condensado contaminado en el conjunto 40, mientras que aún está en un flujo contrario al condensado en los contactores individuales 10, 50, 100 y 150. De esta manera, la fase de depuración 32 podría entrar inicialmente en el contactor 150 en el puerto desde el cual la fase de depuración 162 se muestra entrando en el contactor 150 en la FIG. 3, y entonces seguiría una trayectoria a través del conjunto 40 que es la inversa a la ilustrada en la FIG. 3, es decir, fluiría en la dirección 162 a 166 a 102 a 106 a 52 a 56 a 32 a 36.

45 La fase de depuración podría fluir también en contracorriente respecto al condensado contaminado en el conjunto 40. De esta manera, la fase de depuración 32 podría entrar inicialmente en el contactor 150 (en el puerto desde el cual la fase contaminada 166 se muestra saliendo en la FIG. 3) y después pasar sucesivamente a través de los contactores 100, 50 y 10. De esta manera, la fase de depuración más limpia 32 se emplearía para depurar los contaminantes de una fase contaminada aguas abajo (110 en la FIG. 3) del conjunto 40.

50 La FIG. 4 muestra un conjunto 140, similar al conjunto 40 de la Fig. 3, pero que emplea vacío 38 como en la FIG. 2 para depurar los contaminantes. Los contaminantes depurados se alimentan a la caldera de recuperación 142 para su combustión. El condensado contaminado se bombea mediante la bomba 145 a través de un tamiz 144 para retirar cualquier partícula sólida residual, tal como fibras, en el condensado y se después alimenta al conjunto 140.

La FIG. 5 es similar a la FIG. 4 pero emplea depuración con aire, y el aire cargado con contaminantes se emplea como aire primario 170 y aire secundario 172 para la caldera de recuperación.

60 La FIG. 6 es similar a la FIG. 5 pero, para la recuperación de metanol, se alimenta la fase contaminada 166 a un condensador 180. El metanol 182 se recupera del condensador 180 y el aire de depuración 184 cargado con otros contaminantes se alimenta a una caldera de recuperación (no mostrada) como en la FIG. 5.

## Descripción de las realizaciones preferidas

5 En una realización de la invención, los compuestos que migran a través de las paredes de la membrana hidrófoba desde el primer lado hasta el segundo lado se extraen en el segundo lado haciendo fluir un fluido aceptor, por ejemplo, un gas de depuración o un vehículo líquido que tenga una mayor afinidad por estos compuestos que la corriente de efluente acuoso. Los gases de depuración adecuados incluyen nitrógeno, dióxido de carbono y aire. Los vehículos líquidos adecuados incluyen soluciones alcalinas, que son especialmente adecuadas cuando los compuestos indeseables son ácidos, tales como, por ejemplo: dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno y mercaptano. En este caso, los componentes alcalinos de la solución alcalina reaccionan con los compuestos ácidos de la solución de alimentación en las cercanías de la membrana para formar las sales correspondientes (más agua), creando de esta manera una fuerza impulsora adicional a través de la membrana.

10 En otra realización, se aplica un vacío sobre el segundo lado de las paredes de la membrana de las fibras huecas y los compuestos volátiles y otros compuestos indeseables migran a través de la pared de la membrana hacia el vacío.

15 El efluente acuoso, en particular, es un condensado de evaporación de la fábrica de pasta en el cual los compuestos indeseables quedan retenidos en el agua evaporada y condensada. Tras la retirada de los compuestos indeseables, de acuerdo con el método de la invención, el efluente acuoso depurado resultante se recicla para satisfacer parte del requisito de agua de la fábrica de pasta.

20 Nunca se ha investigado la retirada y/o recuperación de ni siquiera una pequeña porción de los compuestos indeseables en los condensados de la fábrica de pasta, usando contactores de fibras huecas. Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que pueden usarse contactores de fibras huecas para retirar simultáneamente varios de estos compuestos indeseables y/u olorosos de los condensados tanto eficiente como eficazmente, incluso a altas concentraciones de alimentación. De hecho, en muchos casos, se han conseguido tasas de retirada por encima del 95 %, proporcionando de esta manera una corriente acuosa de suficiente pureza para posibilitar su reciclado a la fábrica, reduciendo así los requisitos tanto de agua nueva como de energía. En otros casos, se mostró que era posible una alta recuperación de algunos compuestos tales como SO<sub>2</sub> y ácido acético, y esto podía conseguirse usando el medio de depuración apropiado. Si estos compuestos químicos se devuelven al ciclo de recuperación de productos químicos de la fábrica, el coste de fabricación de compuestos químicos se reducirá, se producirá más vapor y electricidad, y el sistema de tratamiento del efluente se descargará con respecto a BOD y COD.

25 Puesto que el efluente acuoso típicamente está a una temperatura elevada y puesto que el método de la invención puede llevarse a cabo sin una pérdida significativa de calor, puede producirse una corriente de reciclado que tenga su propia energía térmica, reduciendo así los requisitos energéticos en la fábrica de pasta, en comparación con depender únicamente del agua nueva que requiere calentamiento.

30 En realizaciones especialmente preferidas, el efluente fluye a través de las fibras huecas en contacto con la cara interior de la pared de estas fibras, que forma el primer lado; y el fluido aceptor fluye en contacto con, o el vacío se aplica en, la cara exterior de la pared de las fibras, que de esta manera forma el segundo lado.

35 En otra realización, la corriente de efluente acuoso y dicho fluido aceptor fluyen a través de una pluralidad de contactores en serie, con lo que la corriente de efluente se agota en compuestos indeseables en cada contactor sucesivo, y el fluido aceptor se enriquece en compuestos indeseables en cada contactor sucesivo.

40 A modo de ejemplo, en el caso de un contactor típico que tenga una longitud de 27,94 cm (11 pulgadas) y un diámetro de 1,27 cm (0,5 pulgadas), la corriente de efluente acuoso de la fábrica de pasta, fluye adecuadamente a través del contactor de 100 a 2500, preferentemente de 150 a 350 ml/min y el fluido aceptor fluye a través del contactor de 1 a 5, preferentemente de 3 a 4 l/min a presión normal; y la corriente de efluente fluye en una dirección que está en contracorriente con respecto al flujo del fluido aceptor. Los caudales variarán dependiendo del tamaño del contactor.

45 Esta invención proporciona, por lo tanto, un nuevo método para tratar los condensados de fábricas de pasta y papel, permitiendo de esta manera la reutilización de estas corrientes dentro de la fábrica. Los condensados sucios del evaporador, contaminados, combinados y limpios, así como los condensados del digestor de las fábricas de pasta kraft contienen compuestos TRS y pueden tratarse de forma eficiente y económica usando contactores de fibras huecas. El condensado tratado estará más limpio, conteniendo poca BOD, COD y compuestos TRS. Por lo tanto, puede usarse el condensado tratado en lugar del agua caliente nueva en la máquina de fabricación de pasta, la planta de blanqueo y otras operaciones de la fábrica. De hecho, puesto que el condensado tratado no contiene ningún ión metálico multivalente, puede ser preferible usar esta corriente, en lugar del agua caliente de la fábrica, en operaciones de la fábrica tales como blanqueo con peróxido y lavado de lodos calizos para evitar problemas con la descomposición del peróxido y la disponibilidad de cal, respectivamente.

50 El condensado contaminado puede bombearse y hacerse pasar a través de (o fuera de) las fibras huecas mientras se hace pasar el fluido aceptor, tal como un gas de barrido o de depuración (por ejemplo aire) sobre la superficie

5 exterior de las fibras (o dentro de las fibras). El caudal elegido del gas que se va a usar dependerá de la constante de Henry del compuesto o compuestos indeseables. Cuanto menor sea la constante de Henry, mayor será la razón de caudal de aire a condensado necesaria para conseguir altas eficiencias de retirada. Aumentar la temperatura de alimentación del condensado ayudará a aumentar la constante de Henry y reducirá la razón mencionada anteriormente. El contactor se hizo funcionar a la temperatura permisible más alta (60-65 °C). Como alternativa, puede aplicarse un vacío en el compartimento exterior de las fibras huecas de la membrana para extraer los contaminantes del condensado, como se indica en la FIG. 2. La magnitud del vacío aplicado dependerá de la volatilidad de los compuestos indeseables que se quiere retirar (menos de 0,5 atm)

10 El uso de membranas de fibras huecas hidrófobas permite que varios de los compuestos indeseables presentes en el condensado pasen a través de los poros de la membrana. A diferencia de esto, puesto que la membrana es hidrófoba, las moléculas de agua, así como otros compuestos hidrófilos, no pasarán a través de la membrana. Por lo tanto, la cantidad de agua llevada por el vacío o el gas de barrido está muy limitada.

15 Puede usarse un conjunto de contactores de fibras huecas para conseguir el grado de depuración requerido durante una operación de una sola pasada. El número de contactores usado será una función de la naturaleza y el nivel de contaminantes en el condensado, el flujo del condensado y el grado de retirada deseado. En la FIG. 3 se muestra una configuración que usa aire como un vehículo. Esta configuración muestra el modo de operación de una sola pasada. Dependiendo de la aplicación, la disponibilidad de tanques y otros factores, el sistema puede operar en un modo discontinuo o de alimentación y purga.

20 Para minimizar los costes de capital, las fábricas de pasta tienen la opción de usar un sistema de vacío existente en el sitio de la fábrica (por ejemplo, un sistema de recogida NCG) para extraer los TRS y otros compuestos indeseables de los condensados de la fábrica y quemarlos en una caldera, como se muestra en la FIG. 4. Como alternativa, el aire usado como aire primario o aire secundario en la caldera, puede enviarse a través de los contactores para depurar estos compuestos y quemarlos en la caldera como se muestra en la FIG. 5.

25 Como alternativa, pueden usarse soluciones alcalinas acuosas (por ejemplo, hidróxido sódico) en lugar de aire como el fluido aceptor. En este caso, el flujo de compuestos ácidos tales como  $H_2S$ ,  $CH_3SH$ , ácido acético y  $SO_2$  en el compartimento de depuración se potenciará debido a su reacción con el hidróxido sódico para formar las sales correspondientes. Para fábricas de pasta de sulfito basadas en amoníaco, magnesio, calcio y sodio, pueden usarse bases tales como hidróxido de amonio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio y carbonato sódico, respectivamente, para depurar y recuperar el  $SO_2$  del condensado. Las corrientes resultantes de  $NH_4HSO_3$ ,  $Mg(HSO_3)_2$ ,  $Ca(HSO_3)_2$  y  $NaHSO_3$  pueden usarse en la preparación del licor de cocción. Similarmente, las fábricas kraft pueden recuperar compuestos que contienen azufre del condensado usando una corriente alcalina (por ejemplo licor verde, licor blanco, licor negro débil, filtrado del blanqueo alcalino y lavado débil).

30 El metanol depurado de las soluciones de condensado después del tratamiento usando un contactor de fibras huecas con aire como el gas de depuración puede recuperarse enfriando el gas portador como se indica en la FIG. 6. El metanol podría usarse entonces dentro de la fábrica como un combustible o, como una materia prima para el generador de dióxido de cloro, o como una materia prima exenta de azufre en una célula de combustible para la producción de energía eléctrica.

35 En el caso de las fábricas de pasta kraft, que ya tienen un depurador de vapor, existe la oportunidad de condensar el metanol en los gases residuales del depurador. La solución de metanol condensada puede purificarse entonces usando el enfoque de contactor de fibras huecas de la invención, para retirar cualquier TRS u otro compuesto indeseable que pudiera estar presente. Por lo tanto, el metanol purificado puede emplearse en el generador de dióxido de cloro o purificarse y/o concentrarse adicionalmente para su uso en otras aplicaciones.

40 Los experimentos han demostrado la viabilidad técnica de retirar más del 99 % de los compuestos TRS de una solución de condensado de una fábrica kraft usando un contactor de fibras huecas. En el caso de condensados de una fábrica de sulfito, los experimentos demostraron la viabilidad técnica de retirar más del 90 % del contenido de  $SO_2$  cuando el aire era el gas de depuración y más del 97 % del  $SO_2$  cuando se usó una solución alcalina diluida como el fluido aceptor. Este último enfoque proporciona la oportunidad de concentrar el  $SO_2$  en forma de  $NaHSO_3/Na_2SO_3$  en la corriente alcalina para su uso adicional en el sitio de la fábrica (por ejemplo, medio de lavado para las emisiones gaseosas de la planta de blanqueo).

### Ejemplos

60 Ejemplo 1: retirada de TRS y metanol del condensado del digestor de una fábrica de pasta kraft

65 El contactor de fibras huecas usado en este trabajo tenía un diámetro de aproximadamente 1,27 cm (media pulgada) y una longitud de aproximadamente 27,94 cm (11 pulgadas). Contenía aproximadamente 3600 fibras hechas de polipropileno. Cada fibra tenía un diámetro exterior e interior de 300 y 220 micrómetros, respectivamente. El área superficial efectiva basada en el diámetro exterior era de aproximadamente  $0,7 \text{ m}^2$ . El contactor está disponible en el mercado a través de diversos proveedores, tales como Celgard Inc. (Charlotte, N. C.). Estas fibras son hidrófobas y,

por lo tanto, solo los compuestos hidrófobos se difunden dentro de los poros de la membrana de fibras huecas, y las moléculas de agua así como otros compuestos hidrófilos están excluidos en su mayor parte.

Se usó un contactor de fibras huecas, como se ha descrito anteriormente, para retirar los compuestos TRS y el metanol de un condensado del digestor de una fábrica de pasta kraft. El pH de la solución se bajó a aproximadamente 6,0 por adición de ácido sulfúrico. El condensado se calentó a 60 °C y se bombeó a través del contactor de membrana. Se usó nitrógeno en el lado externo de las fibras huecas, como se indica en la Figura 1, para retirar los contaminantes. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos cuando el condensado de la fábrica kraft se recirculó a través del contactor de fibras huecas. El condensado fluía a un caudal de aproximadamente 200 ml/min mientras que el nitrógeno fluía a aproximadamente 3,5 l/min. Algunos de los compuestos TRS se perdieron durante el proceso de calentamiento que siguió al ajuste del pH. El tiempo 0 minutos corresponde al inicio del experimento. El condensado se puso en un recipiente de 1,8 l y se recirculó dentro y fuera del contactor de fibras huecas (modo de operación discontinuo). Se usaron dos trampas de hidróxido sódico para capturar algunos de los compuestos TRS que se habían depurado del condensado del evaporador que se está tratando. Después de solo 15 minutos desde el inicio, se retiró más del 97 % del sulfuro de hidrógeno y más del 95 % del metil mercaptano. Después de 30 min de operación, los niveles de sulfuro de hidrógeno y metil mercaptano en la solución del condensado en recirculación empezaron a estabilizarse. Después de dos horas de tratamiento, se obtuvieron las siguientes eficiencias de retirada: 98,6 %, 98,9 %, 99,9 % y 97,2 % para sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), metil mercaptano (CH<sub>3</sub>SH), dimetil sulfuro (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>) y dimetil disulfuro (CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>), respectivamente. El metanol se redujo en aproximadamente un 19 % en las condiciones experimentales anteriores. Estos resultados sugieren que tener un contactor de fibras huecas por delante de un depurador de vapor en una fábrica estará en una posición de producir metanol relativamente puro que se usará para otros fines. Esto puede conseguirse condensando el gas residual del depurador que, en este caso, contendrá niveles relativamente bajos de compuestos TRS.

Tabla I: tratamiento del condensado del digestor de una fábrica de pasta kraft

		sulfuro de hidrógeno (mg/l)	metil mercaptano (mg/l)	dimetil sulfuro (mg/l)	dimetil disulfuro (mg/l)	Metanol (mg/l)
Tal cual se recibió, pH 9,62		33,2	21,5	195,9	134,6	
	Tiempo esperado (min)					
(pH ajustado a 6)	0	12,54	17,71	171,52	43,34	3497
	15	0,3	0,8	45,4	16,2	
	30	0,2	0,4	13,6	7,9	
	45	0,2	0,2	5,3	5,3	
	75	0,2	0,2	0,5	1,9	
	105	0,2	0,2	0,3	1,2	
	120	0,17	0,24	0,15	1,16	2844

25

Ejemplo II: tratamiento de un condensado de gas residual de un depurador rico en metanol

Como se ha mencionado anteriormente, el enfriamiento de los gases residuales del depurador producirá una solución rica en metanol pero contaminada con compuestos TRS. La retirada de estos compuestos TRS posibilitará el uso del metanol concentrado en el generador de dióxido de cloro, en lugar del metanol adquirido. Se obtuvo una muestra de esta solución rica en metanol a partir de una fábrica kraft de madera dura (HW). El contenido de metanol era de aproximadamente el 70 %. La solución, que tenía un pH neutro, se hizo pasar a través del contactor de membrana a aproximadamente 40 °C. Los caudales de solución y aire eran similares a los del Ejemplo I. La composición de TRS inicial y los resultados experimentales se presentan en la Tabla IIA. Después de aproximadamente 3,0 horas de tratamiento, las eficiencias de retirada para sulfuro de hidrógeno, metil mercaptano, dimetil sulfuro y dimetil disulfuro eran de 99,4 %, 98,3 %, 99,9 % y 97, respectivamente. Estas eficiencias de retirada eran altas a pesar de las elevadas concentraciones iniciales. Estas eficiencias de retirada eran mayores del 90 % incluso después de solo 1,5 horas de operación. Después de 90 y 180 minutos, las pérdidas de metanol eran de aproximadamente 12 % y 26 %, respectivamente. Cuando se recicla al generador de dióxido de cloro, la solución de metanol tratado no debería tener ningún impacto negativo sobre la operación del generador de dióxido de cloro. De hecho, cualquier compuesto TRS residual será destruido por el ClO<sub>2</sub>. La corriente del aire contaminado puede quemarse en un horno de cal, una caldera o un incinerador especializado.

40

Tiempo (min)	sulfuro de hidrógeno (mg/l)	Metil mercaptano (mg/l)	dimetil sulfuro (mg/l)	dimetil disulfuro (mg/l)	Metanol (g/l)
0	6073	1590	2740,6	1207,7	744,5
20	755,7	407,3	741,4	329,4	N.D.
40	273,9	228,7	285,9	210,9	720,8
90	66,7	68,8	26,7	117,9	657,2
180	35,9	26,4	4	36,4	551,2

N.D. no determinado

Se obtuvo una segunda muestra de condensado de gas residual del depurador a partir de una fábrica kraft de madera blanda (SW). La muestra se procesó a través de un contactor de membrana de flujo extra de 2,5X8 (de Membrana (anteriormente Celgard), Charlotte, N.C.). Este contactor tiene una porosidad del 40 % y un área superficial de aproximadamente 1,4 m<sup>2</sup>. El contactor tiene un diámetro de aproximadamente 6,60 cm (2,6 pulgadas) y una longitud de aproximadamente 28,19 cm (11,1 pulgadas). Tiene fibras que tienen un diámetro exterior y un diámetro interior de 300 y 220 micrómetros, respectivamente. El condensado de gas residual del depurador se calentó a aproximadamente 55 °C y se hizo pasar sobre el lado de la carcasa del contactor a un caudal de 1-3,5 l/min. Se usó nitrógeno para depurar los compuestos TRS a un caudal de 2-5 l/min. Son posibles otras combinaciones de caudales. El condensado se procesó tal cual se recibió y tenía un pH de aproximadamente 8,65. El volumen de condensado inicial en el depósito de alimentación era de 1,1 l. Los resultados de este ejemplo se presentan en la Tabla IIB. La eficiencia de retirada de TRS para sulfuro de hidrógeno, metil mercaptano, dimetil sulfuro y dimetil disulfuro era de 90 %, 100 %, 100 % y 94, respectivamente. Se perdió aproximadamente la mitad del metanol con los compuestos TRS. El pH en este ejemplo era mayor que en el caso anterior, lo que puede afectar a la eficiencia de retirada para sulfuro de hidrógeno y la recuperación de metanol.

Tiempo (min)	sulfuro de hidrógeno (mg/l)	Metil mercaptano (mg/l)	dimetil sulfuro (mg/l)	dimetil disulfuro (mg/l)	Metanol (g/l)
0	8609	1897	1527	60	115
20	4116	133	1119	N.D.	98
40	2710	44	972	55	89
120	1490	11	0	32	69
180	928	0	0	15	ND
240	997	0	0	4	59

N.D. no determinado

Ejemplo III: tratamiento del condensado del evaporador de una fábrica de sulfito

Se hizo pasar el condensado de ácido débil del evaporador de una fábrica de sulfito (pH = 2,2) a través del contactor descrito anteriormente. El condensado se hizo pasar a través del contactor de fibras huecas a un caudal de aproximadamente 300 ml/min mientras el nitrógeno fluía en contracorriente a un caudal de 4 l/min. El condensado se calentó a 60 °C antes de la recirculación a través del contactor de fibras huecas. El objetivo de este experimento era retirar el SO<sub>2</sub> y otros compuestos olorosos. La Tabla III muestra los resultados de este ensayo. El dióxido de azufre (expresado como SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) se redujo de 452 ppm a 72 ppm después de 4 horas de operación. Otros compuestos de interés en este experimento eran diacetilo, furfural, furfural mercaptano y furfural metil sulfuro.

Se realizó un segundo experimento después de aumentar el pH del condensado ácido para mantener el SO<sub>2</sub> en solución (en su forma de sal), mejorando así la retirada de otros compuestos. El experimento se realizó en condiciones similares que las descritas anteriormente. La Tabla IV resume los resultados. Se indican también BOD, COD, TOC y metanol. Después de 4 horas de tratamiento, el nivel de diacetilo no cambió. El furfural mercaptano y el furfural metil sulfuro, inicialmente presentes a bajas concentraciones, se retiraron completamente. El furfural se redujo de 107,2 a 86,5 ppm. Como era de esperar, se depuró solo una fracción de SO<sub>2</sub> (17,5 %). Las tasas de retirada de BOD y COD eran de aproximadamente 25 % y 20 %, respectivamente

Tiempo (min)	Diacetilo (ppm)	Furfuril Mercaptano (ppm)	Furfuril Metil Sulfuro (ppm)	Furfural (ppm)	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	BOD (ppm)	COD (ppm)	TOC (ppm)	Metanol (ppm)
0	31,2	0,1	0,1	116,8	452	881	1358	392	< 0,1
15					331				
30	31,1	0,1	0,1	116,1	270				
60	30,3	0,1	0,1	108,8	194				
90					146	774	1135	329	< 0,1
120					118				
150	24,5	0,1	0,1	93,2	101				
180					89				
210	20,5	0,1	0,1	83,4	75,9				
240	19,6	0,0	0,0	85,0	72	671	928	310	< 0,1

Tiempo (min)	Diacetilo (ppm)	Furfuril Mercaptano (ppm)	Furfuril Metil Sulfuro (ppm)	Furfural (ppm)	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	BOD (ppm)	COD (ppm)	TOC (ppm)	Metanol (ppm)
0	26,3	1,5	1,5	107,2	489	996	1351	349	< 0,1
15	28,7	0,5	1,1	118,2	486				
30	21,1	0,3	0,6	107,5	481				
60	30,9	0,0	0,5	113,6	467				
90	23,9	0,0	0,3	109,0	462	865	1233	388	< 0,1
120	31,4	0,0	0,2	106,0	453				
180	24,0	0,0	0,1	88,8	430				
210	24,4	0,0	0,1	98,8	410				
240	26,3	0,0	0,0	86,5	403	745	1084	288	< 0,1

5 Ejemplo IV: tratamiento del condensado del evaporador de una fábrica de sulfito usando una solución de depuración alcalina

10 Se usó el contactor de fibras huecas para tratar el condensado de una fábrica de sulfito como se ha descrito anteriormente. En este caso, se empleó una solución de NaOH 0,05 M en lugar de nitrógeno para retirar el SO<sub>2</sub> y otros contaminantes. Se recirculó un volumen de 2,0 l de esta solución a través del sistema. Los caudales de solución de alimentación y nitrógeno eran similares a los mencionados en el Ejemplo III. Los resultados se presentan en la Tabla V. Se consiguió una retirada de aproximadamente el 98 % para SO<sub>2</sub> en comparación con el 84 % en la Tabla II (después de 4 horas usando aire). Las reducciones de BOD, COD y TOC eran del 63 %, 57 % y 54 %, respectivamente. Concentraciones de NaOH mayores permitirían que la concentración del SO<sub>2</sub> producido en forma de NaHSO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> fuera significativamente mayor, si así se desea. La solución de NaHSO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> podría usarse potencialmente dentro de la fábrica o venderse.

20 La Tabla VI muestra el tratamiento del condensado del evaporador de otra fábrica de sulfito usando el mismo contactor descrito anteriormente. La alimentación se hizo pasar a un flujo de 300 ml/min mientras que se hizo pasar hidróxido sódico 0,1 N sobre el lado de la carcasa a un caudal de 220 ml/min. El experimento se realizó a 65 °C. Los constituyentes principales de este condensado se muestran en la Tabla V. Después de 4 horas de tratamiento,

metanol, sulfito, BOD, COD, TOC y ácido acético se redujeron en un 76,4 %, 86,1 %, 59,8 %, 60,2 %, 57,6 % y 66,5 %, respectivamente.

Tiempo (min)	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	BOD (ppm)	COD (ppm)	TOC (ppm)	Metanol (ppm)
0	472	891	1350	377	<0,1
15	227				
30		656	1060	301	<0,1
60	36,5				
90		425	760	214	<0,1
120	18,2				
150	14,4				
180	12,1	333	580	175	<0,1

Tiempo (min)	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	BOD (ppm)	COD (ppm)	TOC (ppm)	Metanol (ppm)	Acetato (ppm)
0	249	8027	11625	3664	1075	5853
15	129	7040	10163	3194	601	5409
30	91,4	6507	8913	2947	472	5055
60	68,1	5627	7800	2660	302	4716
120	47,7	4267	6700	2086	259	3434
180	40	3707	5000	1755	238	2673
240	34,6	3227	4625	1554	254	1960

5 La Tabla VII presenta la depuración de un condensado de una fábrica de sulfito basado en magnesia a 60 °C y en las mismas condiciones de flujo indicadas anteriormente. El hidróxido de magnesio tiene una baja solubilidad en agua. Inicialmente, la solución de alimentación se ajustó para que tuviera una concentración de Mg(OH)<sub>2</sub> 215 ppm y este se añadió periódicamente para mantener la solución de depuración alcalina, potenciando de esta manera la transferencia de compuestos ácidos. Al final del ensayo se retiraron del condensado aproximadamente 64, 66, 67 y 73 % de BOD, COD, TOC y metanol, respectivamente. La solución de depuración final puede llevarse de vuelta al ciclo de recuperación de compuestos químicos de la fábrica, descargando de esta manera el sistema de tratamiento de efluente en términos de BOD y COD

Tiempo (min)	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	BOD (ppm)	COD (ppm)	TOC (ppm)	Metanol (ppm)	Acetato (ppm)
0	242	7467	10250	3740	802	5643
20	207	5853	8125	2980	417	4668
40	76	5027	6788	2630	284	4302
60	62	4700	6488	2330	228	3693
120	46	3630	5500	1940	214	2749
180	38	2970	3713	1640	199	2230
240	34	2600	3238	1450	215	1750

15

Ejemplo V: tratamiento del condensado del evaporador de una fábrica de sulfito usando una combinación de vacío y aire

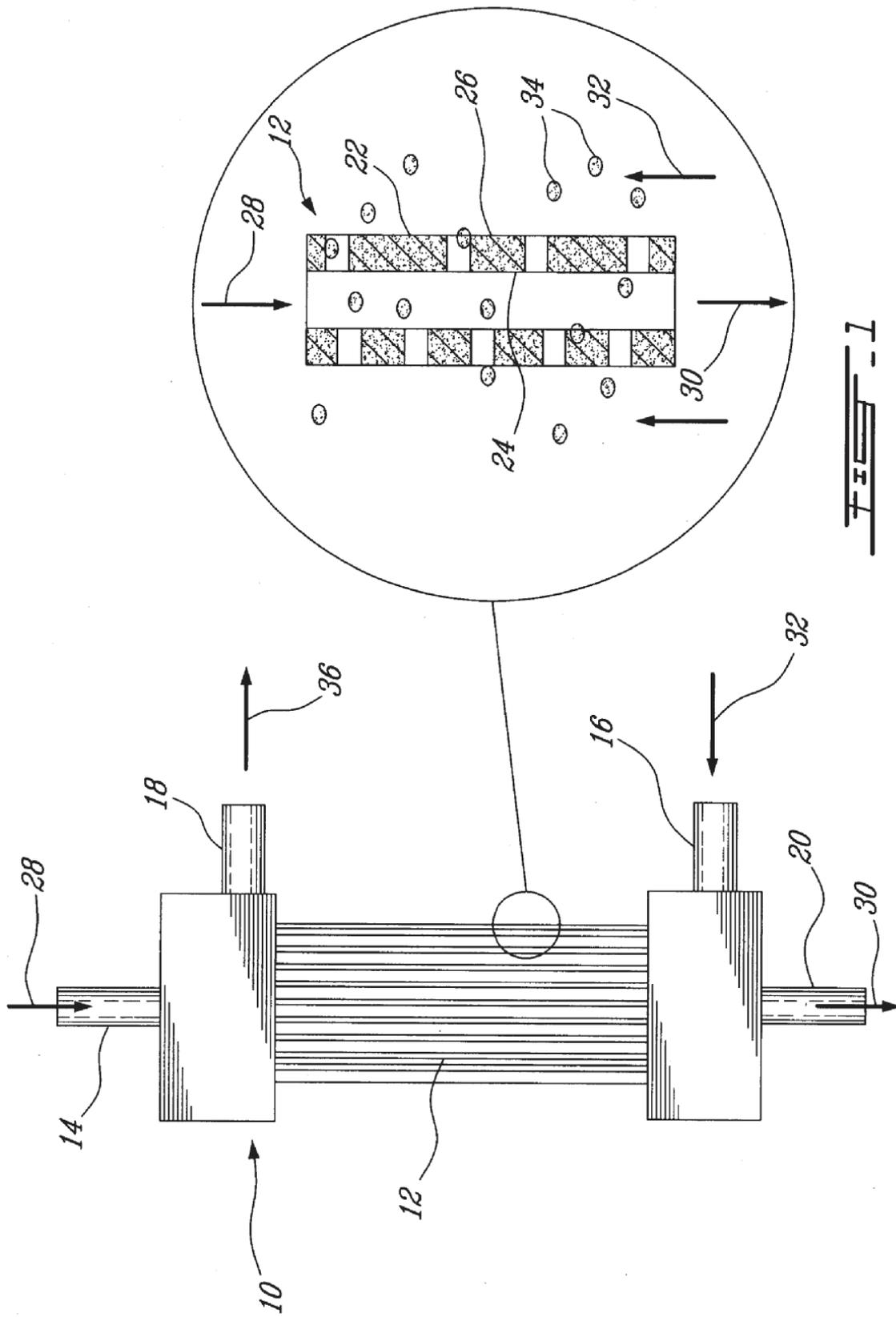
5 Se trató una muestra de un condensado del evaporador usando el contactor de membranas de flujo extra 2,5X8 descrito en el Ejemplo II. El condensado se trató a 65 °C y se hizo fluir en el lado de la carcasa del contactor a aproximadamente 1 a 3,5 l/min. El volumen inicial del condensado en el depósito de alimentación era de 1,56 l. Se usó una combinación de aire y vacío en el lado del lumen. El caudal de aire varió de 0,4 a 3,5 l/min. El vacío varió de 203,2 a 558,8 mm Hg (de 8 a 22 pulgadas de mercurio). Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla VIII. La eficiencia de retirada de SO<sub>2</sub> en este caso era de aproximadamente el 75 %. La eficiencia de retirada de BOD y COD era de aproximadamente el 33 y el 7 %, respectivamente. Puede usarse aire y vacío para retirar la mayor parte del SO<sub>2</sub> y retener los otros componentes en solución.

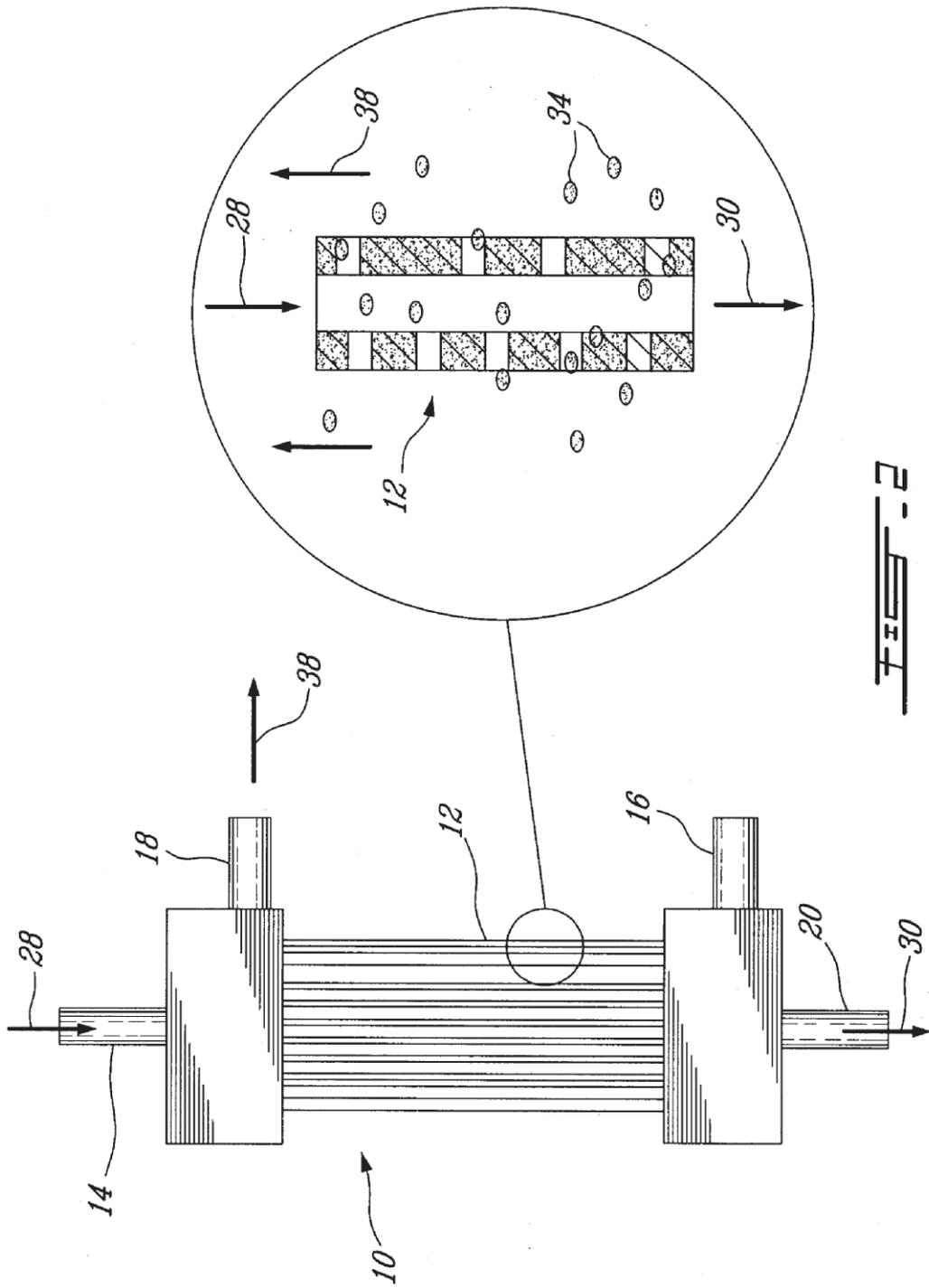
10

Tiempo (min)	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	BOD (ppm)	COD (ppm)
0	481	5060	12300
20	373	N.D.	N.D.
40	313	N.D.	N.D.
60	283	4550	N.D.
120	184	4220	N.D.
180	126	4030	11400
240	119	3350	11500

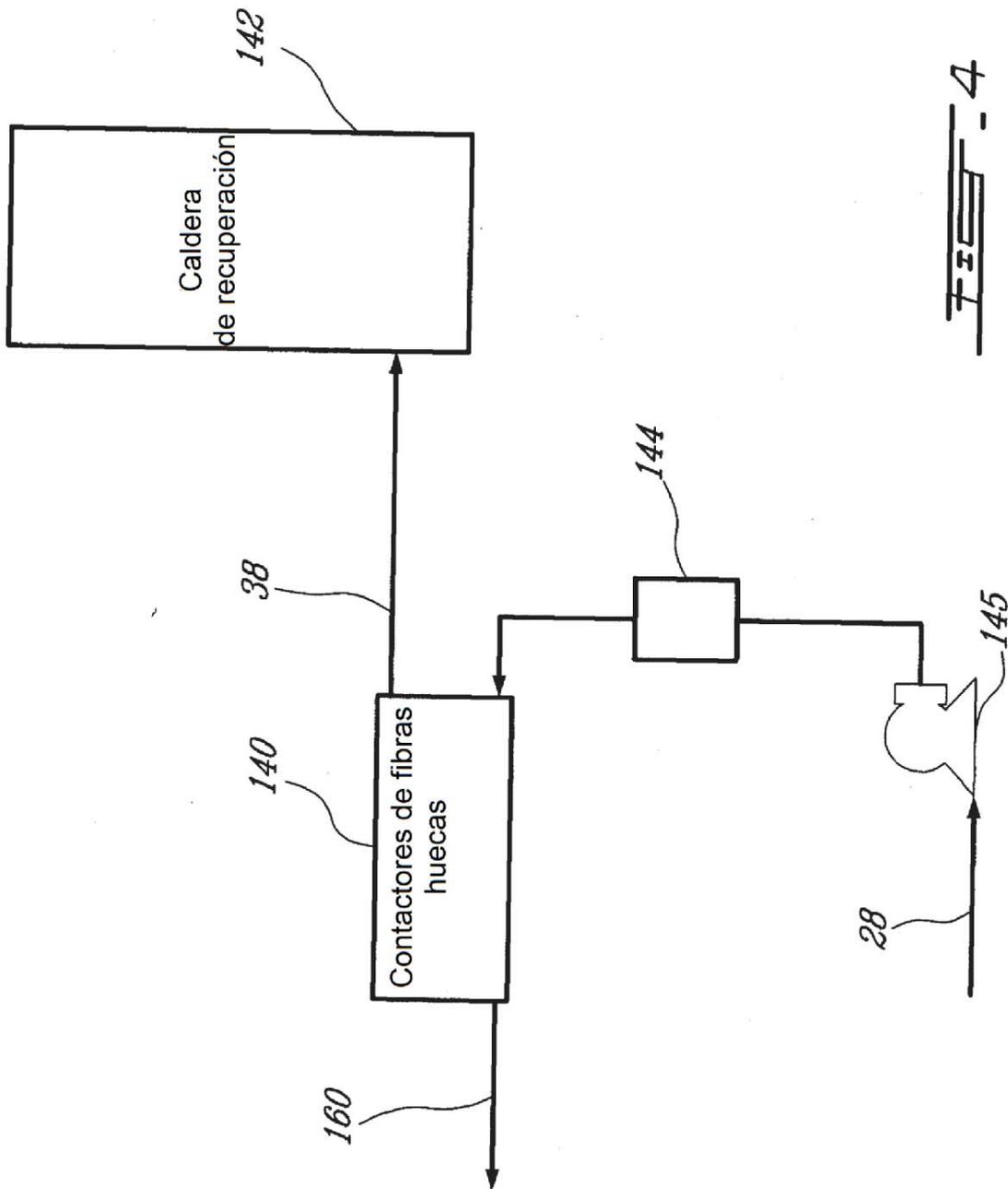
**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para retirar los contaminantes gaseosos (34) de una corriente de efluente de una fábrica de pasta en forma de condensado de evaporación acuoso (28), condensado de evaporación acuoso (28) que contiene metanol y contaminantes gaseosos seleccionados del grupo que consiste en dióxido de azufre y compuestos de azufre reducido total (TRS) caracterizado por proporcionar un contactor (10) de membrana de fibras huecas que comprende una pluralidad de fibras huecas (12), teniendo cada fibra una pared (22) de membrana hidrófoba porosa que tiene un primer (24) y segundo (26) lados opuestos;
- 10 hacer fluir el condensado de evaporación acuoso (28) a través de dicho contactor (10), en contacto con los primeros lados (24) de las paredes (22) de las fibras (12); y permitir que dichos contaminantes gaseosos (34) en dicho condensado de evaporación acuoso (28) migren a través de las paredes (22) de la membrana a dichos segundos lados (26) de las paredes de las fibras, dejando una corriente acuosa de metanol en dichos primeros lados (24) de dichas paredes (22).
- 15 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye además hacer fluir un fluido aceptor (32) a través del contactor (10), en contacto con los segundos lados (26) de las paredes (22) de las fibras (12), y extrayendo dicho fluido aceptor (32) que fluye los compuestos indeseables que migran a través de las paredes (22) de la membrana.
- 20 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho fluido aceptor (32) es un gas de depuración.
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho gas es nitrógeno, dióxido de carbono o aire.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho fluido aceptor (32) es una solución alcalina acuosa.
- 25 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se forma un vacío en dichos segundos lados (26), extrayendo dicho vacío los contaminantes gaseosos que migran a través de las paredes (22) de la membrana.
- 30 7. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que dicho condensado de evaporación acuoso (28) y dicho fluido aceptor (32) fluyen a través de una pluralidad de contactores (10) en serie, con lo que dicho condensado de evaporación acuoso (28) se agota en dichos contaminantes gaseosos (34) en cada contactor sucesivo y dicho fluido aceptor (32) se enriquece en contaminantes gaseosos (34) en cada contactor sucesivo.
- 35 8. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dichos contaminantes gaseosos (34) son compuestos de azufre reducido total (TRS) seleccionados del grupo que consiste en sulfuro de hidrógeno, metil mercaptano, metil disulfuro y dimetil disulfuro.
- 40 9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho condensado de evaporación acuoso (28) es un condensado de gas residual del depurador de vapor.
- 45 10. Un proceso de fabricación de pasta en una fábrica de pasta en el que se forma una corriente de efluente de la fábrica de pasta en forma de condensado de evaporación acuoso (28), condensado de evaporación acuoso (28) que contiene metanol y contaminantes gaseosos (34) seleccionados de dióxido de azufre y compuestos de azufre reducido total (TRS), en el que los contaminantes gaseosos (28) se retiran del condensado de evaporación acuoso (28) por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se retira una corriente acuosa (30) agotada en los contaminantes gaseosos (34), y se recicla en la fábrica de pasta como suministro de agua para la fabricación.
- 50 11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicha corriente acuosa de metanol (30) se recicla en la fábrica de pasta para la generación de dióxido de cloro.
- 55 12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en el que dicha fábrica de pasta es una fábrica de pasta kraft y dichos contaminantes gaseosos (34) son compuestos de azufre reducido total (TRS) seleccionados del grupo que consiste en sulfuro de hidrógeno, metil mercaptano, metil disulfuro y dimetil disulfuro.
- 60 13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que dicho condensado de evaporación acuoso (28) es un condensado de gas residual del depurador de la corriente.









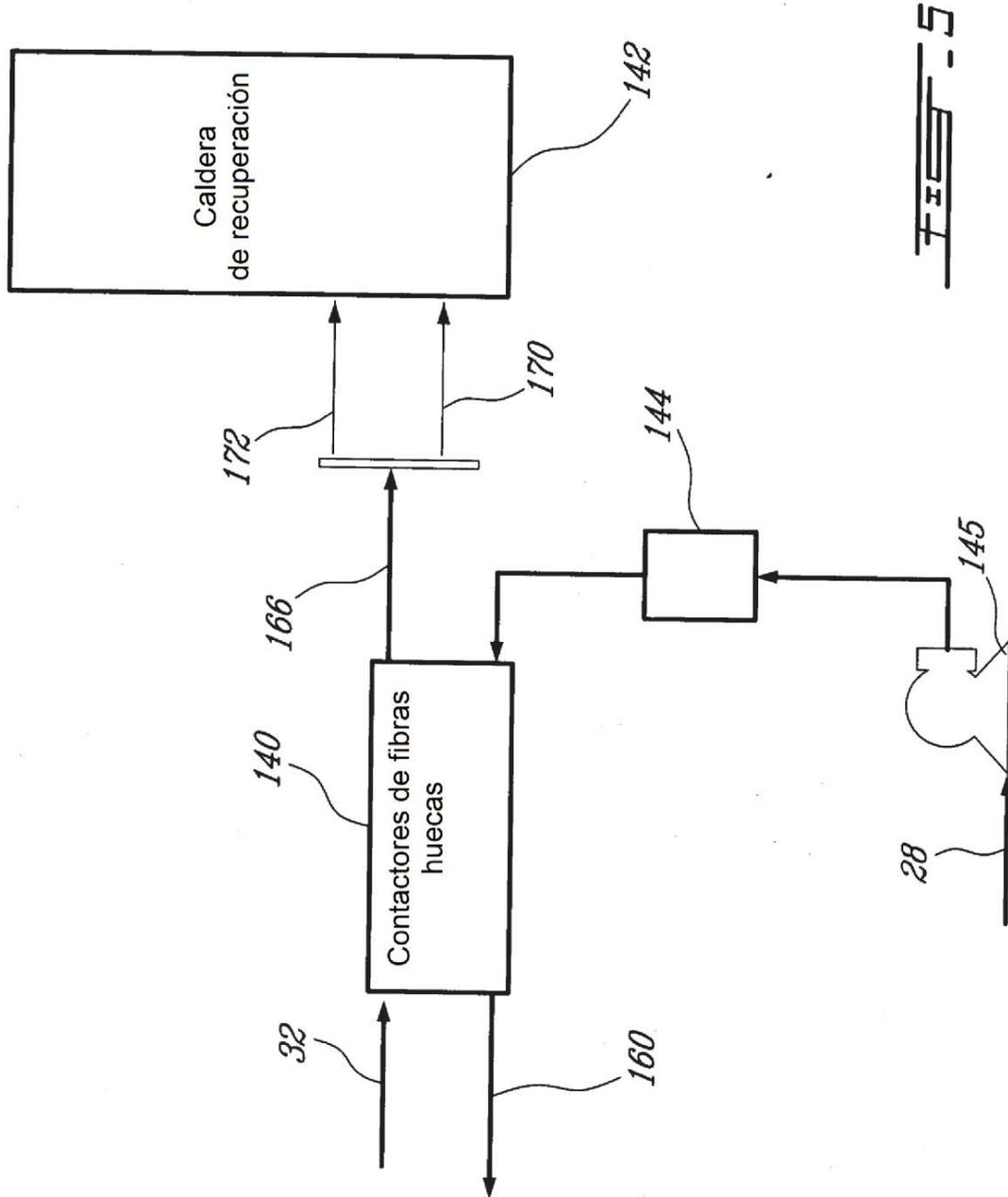


FIG. 5

