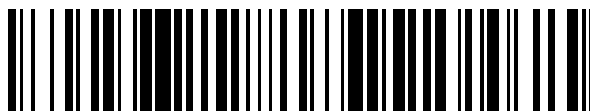


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 390**

51 Int. Cl.:

D21C 9/10 (2006.01)
C08H 8/00 (2010.01)
D21C 11/00 (2006.01)
C08B 37/00 (2006.01)
C08B 16/00 (2006.01)
D21C 3/02 (2006.01)
D21C 3/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2010 PCT/SE2010/050256**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.09.2010 WO10104458**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2010 E 10751091 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2406291**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de celulosa conformada combinado con un sistema de recuperación de fábrica de pasta**

30 Prioridad:

09.03.2009 US 202517 P
14.08.2009 US 272080 P
11.09.2009 SE 0901175
28.12.2009 SE 0901615

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.03.2019

73 Titular/es:

TREETOTEXTILE AB (100.0%)
Norra Villavägen 17
237 34 Bjärred, SE

72 Inventor/es:

STIGSSON, LARS

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 703 390 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

Procedimiento de fabricación de celulosa conformada combinado con un sistema de recuperación de fábrica de pasta

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de materiales de celulosa conformados a partir de lignocelulosa. Se fabrica una pasta de calidad para disolver rica en celulosa alfa y se disuelve en un sistema de disolvente alcalino o ácido acuoso que forma una disolución adecuada para conformar nuevas estructuras de celulosa incluyendo fibras, películas y derivados de celulosa. Más particularmente, la presente
10 invención se refiere a un procedimiento para combinar la producción de material celulósico conformado en una fábrica de pasta kraft, de sulfito o de sosa donde al menos una parte de los productos químicos de conformación de celulosa o de disolución de celulosa gastada se recuperan en una o más operaciones unitarias en el ciclo de recuperación de productos químicos de fábrica de pasta.

15 Los procedimientos industriales actuales para la elaboración de pasta de madera y otras fuentes de material lignocelulósico tal como plantas anuales, y procedimientos para el blanqueamiento de la pasta resultante han evolucionado lentamente a lo largo de muchas décadas. Para seguir siendo competitivos, la industria madura de pasta y papel está buscando nuevos mercados para los productos producidos en fábricas de pasta. Es de particular interés refinar adicionalmente celulosa y valorizar hemicelulosas y lignina.

20 La pasta para disolver es una pasta de madera química blanqueada de bajo rendimiento (el 30 - 40% en peso sobre madera) que tiene alto contenido en celulosa alfa (> 90%). Esta pasta tiene propiedades especiales, tales como un alto nivel de brillo y alta pureza. Se usa pasta para disolver para la producción de productos de celulosa regenerados. El procedimiento dominante para la fabricación de fibras de celulosa regeneradas, el procedimiento de viscosa, sufre una alta carga ambiental y alta demanda energética. El procedimiento de viscosa usa grandes
25 cantidades de disulfuro de carbono, un producto químico a menudo contaminado con impurezas malolientes, tales como sulfuro de carbonilo, sulfuro de hidrógeno y sulfuros orgánicos. Incluso la mejor tecnología actual es incapaz de suprimir los olores emitidos en plantas de viscosa. Además no existe un procedimiento de recuperación de productos químicos eficaz para la recuperación de productos químicos de coagulación y disolución gastados.

30 El procedimiento de NMMO (óxido de N-metilmorfolina), un procedimiento no derivatizante bastante nuevo para producir fibras de celulosa regeneradas está emergiendo como alternativa al procedimiento de viscosa, sin embargo, la recuperación del disolvente NMMO es complicada, requiere mucha energía y es costosa. La solicitud de patente china CN 101280476 se refiere a un nuevo método para recirculación de disolvente NMMO usando resinas catiónicas y aniónicas.

35 La solicitud de patente europea EP 1900860 se refiere a un procedimiento para disolver celulosa en una mezcla de urea e hidróxido de sodio. Aunque este procedimiento puede tener una ventaja en comparación con los procedimientos de viscosa y NMMO, no hay sugerencia sobre cómo recuperar los productos químicos de coagulación/disolución.

40 Los tipos de pastas para disolver, ya se produzcan mediante un proceso kraft de prehidrólisis o procedimiento de sulfito, se usan tradicionalmente para la fabricación de viscosa o derivados de celulosa tales como ésteres de celulosa, fibras de rayón y celofán. El rayón es un material textil suave, usado principalmente en camisetas, abrigos y chaquetas. El material de viscosa puede producirse o bien a partir de pasta de calidad para disolver o bien a partir
45 de fibras de linteres de algodón. El procedimiento de fabricación empieza tratando las fibras con hidróxido de sodio (mercerización). La pasta mercerizada se mezcla después de eso con disulfuro de carbono para formar xantato de celulosa, un éster de celulosa. El xantogenato de celulosa se disuelve en hidróxido de sodio formando una disolución de celulosa viscosa. La disolución de celulosa o viscosa se extruye en un baño ácido o bien a través de una ranura para elaborar celofán, o bien a través de una hilera para elaborar rayón. En el medio ácido, el éster de xantogenato se descompone en celulosa y compuestos sulfurosos. Una porción del disulfuro de carbono se recupera
50 y se recircula para tratar nueva celulosa.

La patente europea EP1521873 se refiere a un procedimiento para la fabricación de fibra de viscosa regenerada sólida que describe determinadas características nuevas del procedimiento de viscosa tradicional.

55 El procedimiento de viscosa se desarrolló hace más de cien años y el procedimiento todavía tiene una posición dominante en el mercado para la producción de celulosa regenerada. Para más detalles sobre el procedimiento de viscosa (y procedimiento de NMMO) se hace referencia a "Regenerated Cellulose Fibres" The Textile Institute, Ed. Calvin Woodings, Cambridge 2001.(ISBN 1 85573459 1).

60 La pasta para disolver puede fabricarse mediante procedimientos de elaboración de pasta alcalinos (kraft, sosa) y ácidos (sulfito, bisulfito). En el proceso kraft, la lejía de cocción está compuesta por hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, en una fábrica de pasta de sosa sin azufre el sulfuro de sodio, en algunas ubicaciones, al menos parcialmente, se reemplaza por antraquinona. Las fábricas de sulfito usan sulfito de sodio o sulfito/bisulfito de magnesio como productos químicos de cocción activa. El ciclo de recuperación de productos químicos en una
65 fábrica de pasta incluye una caldera de recuperación, planta de evaporación, unidades de recuperación de dióxido

de azufre (para fábricas de sulfito) y planta de recaustificación (fábricas de pasta alcalina). Para una descripción detallada de elaboración de pasta química de kraft, sosa y sulfito, se hace referencia a "Chemical Pulping" libro 6A, Ed. Johan Gullichsen, 2000. (ISBN 952-5216-06-3) y "Pulp and Paper Manufacture" volumen 4. Sulfite Science & Technology" Ed. by O.V. Ingruber, 1985. (ISBN 1-919893-22-8).

5 Cuando el objetivo de las operaciones de elaboración de pasta de celulosa es producir un tipo de pasta para disolver los parámetros de calidad físicos objetivo para el producto son diferentes de los parámetros de calidad objetivo para pasta de papel. La resistencia al desgarro y a la tracción ya no es importante, mientras que la pureza de la pasta de celulosa es esencial (bajo contenido en lignina, bajo contenido en metales y cenizas).

10 Es evidente que existe la necesidad de un procedimiento de disolución de celulosa nuevo y más eficaz para reemplazar el procedimiento de viscosa tradicional.

15 La presente invención se refiere a un procedimiento para combinar la producción de productos de fibra celulósicos en una fábrica de pasta kraft, sulfito o sosa AQ con un procedimiento para disolver celulosa usando un nuevo sistema de disolvente donde al menos una parte de los productos químicos de disolución de celulosa gastada se recuperan en una o más operaciones unitarias en el ciclo de recuperación de productos químicos de fábrica de pasta.

20 Un objetivo de la presente invención es establecer un procedimiento de disolución de celulosa eficaz para fabricar material celulósico conformado integrado en una fábrica de pasta de celulosa. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una baja intensidad de capital y un procedimiento ambientalmente superior para la fabricación de un aditivo de celulosa adecuado para conformar nuevas fibras de celulosa, películas o derivados de celulosa.

25 Los objetivos de la presente invención se logran usando disolventes de celulosa ácidos o alcalinos para disolver la celulosa, comprendiendo dichos disolventes opcionalmente un aditivo anfifílico con una capacidad para romper la cristalinidad de la celulosa. Al menos parte de los productos químicos de disolvente usados para la disolución de celulosa o la conformación de celulosa se recuperan en el mismo equipo de procedimiento, junto con la recuperación de productos químicos de deslignificación, productos químicos de deslignificación con oxígeno o productos químicos para blanquear la pasta. El disolvente de celulosa recuperado y los productos químicos se reciclan a partir de la recuperación de productos químicos para disolver celulosa o conformar celulosa en nuevas fibras, películas o derivados de celulosa.

30 El procedimiento de la presente invención se refiere, por tanto, a una fabricación de pasta de celulosa para disolver y un procedimiento de disolución de celulosa con un sistema de recuperación integrado para la recuperación de productos químicos de elaboración de pasta y la recuperación de productos químicos para disolver o conformar celulosa. El procedimiento en cuestión se lleva a cabo en varios etapas, en las que la primera etapa implica el tratamiento físico y químico de material lignocelulósico, tal como madera o material vegetal anual, con el fin de aumentar la accesibilidad del material lignocelulósico.

35 Después del pretratamiento químico y físico, el material se cuece en una disolución tampón ácida o alcalina, opcionalmente en presencia de uno o más reactivos químicos activos para obtener una pasta celulósica de reserva marrón deslignificada. La pasta de reserva marrón está opcionalmente deslignificada por oxígeno. La pasta rica en celulosa se blanquea después de eso usando productos químicos respetuosos con el medio ambiente tales como ozono, dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno con el fin de obtener un producto de pasta para disolver final con bajo contenido en lignina y propiedades físicas deseables. La lejía de celulosa gastada generada en el procedimiento que comprende componentes de lignina y reactivos químicos gastados se concentra por evaporación seguido por oxidación total o parcial en un generador de gas. En el generador de gas, se forman una corriente de gas en bruto caliente y una corriente de productos químicos alcalinos y reactivos químicos. Los productos químicos alcalinos se descargan del generador de gas y se tratan adicionalmente para su posterior reciclaje y reutilización en el procedimiento de elaboración de pasta. Alternativamente o en combinación con oxidación parcial o total, la lejía gastada se trata con un ácido para la recuperación de lignina.

40 La pasta para disolver producida por el procedimiento mencionado anteriormente se disuelve en un disolvente para formar una disolución o gel rico en celulosa sustancialmente homogéneo. La etapa de disolución de la pasta se realiza ventajosamente de manera directamente adyacente a una planta de pasta para disolver.

55 En la siguiente sección, la invención se describe en más detalle empezando con la preparación del material de alimentación.

i) Preparación del material de alimentación y eliminación de hemicelulosas de hexosa

60 Tanto maderas duras como eucalipto, acacia, haya, abedul como maderas duras tropicales mixtas y maderas blandas como pino, abeto y cicuta, pueden usarse para la fabricación de una pasta para disolver adecuada para disolver en el sistema de disolvente de celulosa de la presente invención.

65 Las hemicelulosas deben eliminarse, al menos en parte, de una pasta de calidad para disolver. La eliminación de las hemicelulosas puede realizarse mediante un procedimiento de extracción con prehidrólisis ácida o alcalina antes de la cocción o, en el caso de pentosas tales como xilano, mediante extracción del producto de pasta después de la

cocción. Según la aplicación, el contenido en hemicelulosas en el producto de pasta para disolver final debe ser inferior al 7% en peso y preferiblemente inferior al 3% en peso.

Con el fin de eliminar las hemicelulosas del material de alimentación lignocelulósico, la etapa de cocción puede ir precedida por una etapa de prehidrólisis de virutas. Un tratamiento de este tipo, además de la eliminación de hemicelulosas, aumentaría la accesibilidad de los productos químicos de cocción al interior de la estructura de madera y disminuiría el requisito de álcali eficaz en las operaciones de elaboración de pasta subsiguientes. En particular, se aplicará una etapa de prehidrólisis cuando la materia prima para el procedimiento de la presente invención contenga una cantidad sustancial de hexosas tales como glucomananos.

Una variante de prehidrólisis en este contexto es autohidrólisis que es esencialmente una hidrólisis por vapor del material lignocelulósico a temperaturas de 175-225°C.

En condiciones de autohidrólisis, los componentes de hemicelulosa, como en la prehidrólisis, se solubilizan y la lignina se hidroliza parcialmente mediante escisión de uniones fenólicas y de éter.

En aún otra variante de prehidrólisis, hidrólisis de explosión por vapor, el material de madera se trata con vapor a una temperatura de 200-250°C durante un par de minutos. Este tratamiento se sigue por una descarga rápida de manera explosiva para desintegrar el sustrato celulósico. En este tipo de procedimiento, sin embargo, tanto ataques químicos como mecánicos sobre el material celulósico conducen a amplia despolimerización de los hidratos de carbono.

La lejía residual resultante del tratamiento de prehidrólisis debe eliminarse preferiblemente del material celulósico antes de someter la pasta a un tratamiento adicional. La lejía residual puede eliminarse mediante coladores de extracción lavando o presionando el material celulósico. Después del reciclaje opcional, la lejía residual se descarga de la etapa de pretratamiento.

El pH durante una etapa de prehidrólisis puede, según el grado deseado de eliminación de hemicelulosas, ajustarse (por temperatura, tiempo y aditivos) a cualquier valor adecuado en el intervalo de entre aproximadamente 0,5 a 7,0 preferiblemente a un nivel entre 1,0 y 5,0 y en el caso de autohidrólisis, un pH en el intervalo de 4 a 6.

ii) Cocción/designificación

Después de que el material celulósico se haya sometido a cualquier pretratamiento tal como astillado, vaporización o prehidrólisis; el material se cuece en presencia de lejía de cocción alcalina o ácida basada en un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo soluble. El metal alcalino base es sodio y el metal alcalinotérreo base es magnesio o calcio. El objetivo de la etapa de cocción es separar celulosa y lignina disolviendo la lignina en la lejía de cocción. En el caso de un proceso kraft o de sosa, la lejía de cocción alcalina consiste principalmente en un hidróxido o carbonato de metal alcalino (e hidrosulfuro de sodio en kraft). La lejía de cocción ácida podría ser cualquier lejía de cocción con sulfito con capacidad para sulfonar y disolver la lignina. En los procedimientos de elaboración de pasta alcalinos, pueden usarse fosfatos de metales alcalinos y compuestos de boro de metales alcalinos como álcalis de lejía de cocción. La lejía de cocción alcalina se origina en el sistema de recuperación de productos químicos de la planta de fabricación de pasta desde donde se recircula, con o sin caustificación parcial, hasta la etapa de cocción. Cuando el álcali a base de boro está presente en la lejía de cocción, la demanda de caustificación y de quemado de cal se reduce a medida que los productos químicos de boro se autocaustifican parcialmente en la caldera de recuperación.

En una fábrica de pasta de sulfito de sodio o bisulfito de sodio, el azufre debe separarse de la base de sodio para regenerar el ácido de cocción. El sulfato de sodio, el sulfito y los lignosulfonatos presentes en la lejía residual del procedimiento de sulfito (lejía roja) están formando una fundición que comprende sulfuro de sodio en la caldera de recuperación. La fundición se disuelve y los compuestos de sodio y azufre se separan para formar ácido de cocción nuevo. En plantas de pasta basadas en magnesio, el magnesio y el azufre se separan en la caldera de recuperación. Las partículas sólidas de óxido de magnesio se eliminan y disuelven formando una disolución de hidróxido de magnesio. Los óxidos de azufre gaseosos se lavan con hidróxido de magnesio formando lejía de cocción magnefito nuevo.

Independientemente del procedimiento de elaboración de pasta, la temperatura en la etapa de cocción se mantiene dentro del intervalo desde aproximadamente 110°C hasta aproximadamente 200°C, preferiblemente desde aproximadamente 120 hasta 160°C. A mayores temperaturas de cocción, se requiere un tiempo de retención más corto en el recipiente de reacción. Un tiempo de retención de 30 a aproximadamente 60 minutos puede ser suficiente a una temperatura en el intervalo de 170 a 200°C, mientras que desde 60 hasta 360 minutos puede ser necesario obtener el resultado deseado a temperaturas de cocción menores de aproximadamente 170°C.

Pueden emplearse tipos tradicionales de digestores continuos de recipiente individual o doble del tipo de etapa de lejía hidráulico o de vapor, así como los digestores discontinuos en los que el material de madera se retiene en el recipiente de reacción durante todo el procedimiento de cocción para contener las reacciones de cocción.

La recuperación de las lejías residuales de estas etapas puede integrarse de una manera conocida con la recuperación de las lejías residuales de una etapa de deslignificación con oxígeno. Las lejías residuales pueden concentrarse por evaporación y quemarse en un quemador o gasificador por separado o mezclarse con otras lejías residuales para tratamiento adicional.

5 Pueden añadirse catalizadores de deslignificación y otros aditivos a la etapa de cocción del presente procedimiento. Algunos de estos aditivos se usan comúnmente para aumentar la velocidad de deslignificación durante la digestión alcalina de materiales celulósicos.

10 La elaboración de pasta libre de productos químicos de azufre es de particular interés tanto por razones medioambientales como también por la posibilidad de recuperación de lignina libre de azufre. En un procedimiento de elaboración de pasta alcalino libre de azufre pueden añadirse compuestos orgánicos poliaromáticos específicos para estar presentes en la etapa de cocción, incluyendo tales compuestos antraquinona y sus derivados tales como 1-metilantraquinona, 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-metoxiantraquinona, 2,3-dimetilantraquinona y 2,7-dimetilantraquinona. Otros aditivos con una posible función beneficiosa en esta etapa incluyen protectores de hidratos de carbono y eliminadores de radicales. Tales compuestos incluyen diversas aminas tales como trietanolamina y etilendiamina y alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, alcohol isobutílico, alcohol neopentílico y resorcinol y pirogalol.

20 La antraquinona y sus derivados constituyen los aditivos orgánicos preferidos para su uso en la etapa de cocción en una configuración de elaboración de pasta libre de azufre. Los aditivos de antraquinona se usan preferiblemente en cantidades que no superan del 1% del peso de las sustancias celulósicas secas y más preferiblemente por debajo de aproximadamente el 0,5%.

25 Las condiciones óptimas de operación y las cargas químicas en la etapa de cocción del procedimiento dependen de varios parámetros que incluyen la fuente y el origen de la materia prima celulósica, el uso final del producto, etc. El experto puede determinar fácilmente estas condiciones específicas para cada caso individual.

30 iii) Deslignificación con oxígeno

Después de la cocción/deslignificación, el material celulósico se somete opcionalmente a un tratamiento de desfibración mecánica con el fin de liberar las fibras, lo que facilita el contacto eficaz entre los reactivos en una etapa siguiente de deslignificación con oxígeno. La desfibración puede lograrse, en su sentido más amplio, introduciendo un material fibroso acumulado en un aparato de tratamiento en el que las fibras, al menos parcialmente, se aflojan entre sí rompiendo los enlaces químicos entre las fibras individuales y dejando los enlaces afectados por fuerzas físicas esencialmente inalterados. La desfibración adicional de las acumulaciones de fibras tratadas puede realizarse sometiendo el material a fuerzas de cizalladura de suficiente resistencia para separar sustancial y completamente dichas fibras sin escindir o dividir las partículas sólidas, químicamente unidas dentro de las acumulaciones de fibras.

40 La deslignificación con oxígeno y el blanqueamiento con moléculas basadas en oxígeno se han vuelto convencionales junto con la fabricación de pasta kraft y sulfito blanqueada y el coste de los productos químicos de oxígeno se ha reducido significativamente.

45 En analogía con una etapa de cocción alcalina, también hay lejía alcalina presente durante la deslignificación con oxígeno. La lejía alcalina comprende hidróxido de metal alcalino y carbonato. Pueden emplearse otros productos químicos tamponantes, tales como fosfatos de metales alcalinos y compuestos de boro de metales alcalinos. La lejía alcalina usada en la etapa de deslignificación con oxígeno en una planta de kraft se origina en el sistema de recuperación de productos químicos más particularmente a partir de una unidad de caustificación donde la alcalinidad de la lejía se restaura a un valor de pH por encima de aproximadamente 13 (lejía blanca). Con el fin de eliminar los compuestos de azufre reducido en la disolución de lejía alcalina (lejía blanca), la lejía puede oxidarse ventajosamente (oxidación de la lejía blanca) usando aire, oxígeno y/u ozono.

50 El oxígeno añadido a la etapa de deslignificación con oxígeno puede ser o bien oxígeno puro o bien un gas que contiene oxígeno, basándose la selección en el coste de oxígeno y presión parcial necesaria en el reactor. La presión total en el reactor está compuesta por la presión parcial de vapor, oxígeno y otros gases inyectados o evolucionados como resultado de las reacciones en el procedimiento de deslignificación con oxígeno. La presión de oxígeno parcial debe mantenerse en el intervalo de desde 0,1 hasta 2,5 MPa.

55 El objetivo clave de la etapa de cocción ii) y de la etapa de deslignificación con oxígeno iii) es liberar y disolver la lignina del material lignocelulósico. Si la etapa de cocción ii) se opera en condiciones severas y el contenido en lignina en el material celulósico es menor de aproximadamente el 2% después de la cocción, puede omitirse la etapa de deslignificación con oxígeno. El inconveniente de una configuración sin deslignificación con oxígeno es que el siguiente paso iv) deberá optimizarse también para la eliminación de lignina.

60 iv) Blanqueamiento y recuperación de xilano

La pasta de celulosa producida según los procedimientos descritos en el presente documento se trata finalmente para obtener una pasta para disolver de alta calidad mediante extracción con álcali y/o blanqueamiento usando agentes de blanqueamiento eficaces, tales como dióxido de cloro, hipoclorito, peróxido y/u oxígeno, ozono, cianamida, peroxiácidos, óxidos de nitrógeno o combinaciones de cualquiera de tales agentes de blanqueamiento, en una o más etapas.

Además del blanqueamiento a alto brillo (más de 88 ISO), la pasta, el contenido de lignina también se reduce durante las operaciones de blanqueamiento de la pasta. El contenido en lignina de la pasta de celulosa después del blanqueamiento debe ser menor de aproximadamente el 2%, preferiblemente menor de aproximadamente el 0,5% en peso.

Aparte del contador cargado con álcali actualmente con el flujo de pasta, una porción o todo el álcali usado en las etapas de blanqueamiento y extracción se recircula de una planta de recaustificación de la fábrica de pasta. Cualquier azufre reducido en álcali reciclado se elimina por oxidación.

Los filtrados de la planta de blanqueador alcalino se recirculan preferiblemente contracorriente de nuevo a una etapa de designificación con oxígeno. Los filtrados de plantas de blanqueo ácidos, específicamente aquellos que se originan a partir de dióxido de cloro, ozono, óxido de nitrógeno u otras etapas de tratamiento ácido, pueden recircularse directa o indirectamente a una etapa de pretratamiento de la alimentación de prehidrólisis. Cuando el material de alimentación para el procedimiento de elaboración de pasta es una madera dura rica en pentosa y se desea la eliminación parcial de las pentosas del producto de la pasta, las pentosas tales como xilanos pueden eliminarse ventajosamente de la pasta de celulosa en cualquier posición después de la etapa de cocción/designificación antes de la disolución de la celulosa. La extracción se realiza mediante un extractor acuoso, preferiblemente un hidróxido de metal alcalino acuoso (extracción en frío o extracción en caliente) en las condiciones elegidas para la disolución selectiva de los xilanos. El xilano disuelto se precipita del extractante por acidulación con un ácido tal como dióxido de carbono o por dilución del extractante con agua o un disolvente orgánico tal como un alcohol monohidroxilado C1-C4 tal como etanol o isopropanol. El xileno precipitado se elimina y el extractante se recircula, y se recaustifica si es necesario, para tratar pasta nueva.

Las pentosas recuperadas (ejemplificadas anteriormente en el presente documento con xilano) pueden exportarse desde la planta de celulosa o actualizarse en el sitio a productos químicos y polímeros verdes tales como furfural, ácido láctico, PLA, etc. Alternativamente, las pentosas recuperadas pueden transformarse en el sitio en furfural usando un procedimiento ácido que comprende una acidulación seguida por fraccionamiento/destilación o transformarse directamente en furfural en una unidad de destilación catalítica.

v) Productos químicos y recuperación de energía

La lejía de elaboración de pasta residual, con o sin extracción de lignina previa y otro material orgánico, se retira para procesarse adicionalmente en un procedimiento de recuperación para recuperar compuestos de metales alcalinos o alcalinotérreos y valores energéticos.

La lejía de cocción residual contiene casi todos los productos químicos de cocción inorgánicos junto con lignina y otra materia orgánica separados del material lignocelulósico. La concentración inicial de lejía residual débil descargada del digestor es de aproximadamente el 15% de sólidos secos en una disolución acuosa. La lejía residual débil se concentra a las condiciones de cocción en evaporadores y concentradores hasta un contenido en sólidos que oscila entre aproximadamente el 65% y aproximadamente el 85%.

Aunque puede usarse una caldera de recuperación convencional para procesar la lejía de elaboración de pasta residual, también puede usarse un sistema de recuperación de productos químicos basado en la gasificación u oxidación parcial de las lejías residuales de celulosa en un generador de gas.

La gasificación de material carbonoso para la recuperación de energía y productos químicos es una tecnología bien establecida y surge como una alternativa para la recuperación de productos químicos y energía en las fábricas de pasta. Las lejías de cocción residuales de celulosa contienen una gran fracción de compuestos inorgánicos salados con un bajo punto de fusión y aglomeración y, aunque se han descrito varios conceptos de lecho fluidizado para la conversión de lejías residuales de celulosa, generalmente se acepta que una suspensión o gasificador de flujo atrapado es más adecuado para la gasificación de lejías de cocción residuales.

Pueden usarse varios tipos de gasificadores o generadores de gases, con pequeñas modificaciones, en la práctica de la presente invención incluyendo, por ejemplo, los gasificadores descritos en las patentes estadounidenses n.º 4.917.763, n.º 4.808.264 y n.º 4.692.209. Estos sistemas de gasificación son adecuados para recuperación de energía y productos químicos a partir de lejías de cocción de sulfito con base de sodio y kraft residuales de celulosa de alta sulfuración. Los productos químicos de azufre se recuperan como sulfuros alcalinos pero una porción sustancial del azufre también seguirá el gas de combustión bruto como sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbonilo. Los productos químicos alcalinos fundidos atrapados en el gas de combustión bruto se separan de la corriente de gas en una etapa de enfriamiento y extinción y se disuelven en una disolución acuosa. La disolución alcalina, denominada lejía verde, se caustifica con cal para obtener una lejía blanca de alta alcalinidad, el producto químico tradicional usado en operaciones de elaboración de pasta kraft.

Por otro lado, también pueden usarse gasificadores de zona ascendente de reacción en dos etapas diseñados para la gasificación de hidrocarburos pesados y carbón, con pequeñas modificaciones, en la práctica de la presente invención, tales gasificadores descritos en, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.º 4.872.886 y n.º 4.060.397.

5 Otro gasificador con un diseño adecuado para su uso en la presente invención se da a conocer en la patente estadounidense n.º 4.969.931.

10 Independientemente del tipo y diseño del gasificador o caldera de recuperación, se separan gotitas fundidas inorgánicas y aerosoles formados en la unidad del flujo de gas y se disuelven en una disolución acuosa. La disolución comprende compuestos alcalinos en forma adecuada, opcionalmente por medio de caustificación, para su uso como álcali en deslignificación con oxígeno, etapas de cocción alcalinas y etapas de conformación de celulosa/disolución de celulosa de la presente invención. La caustificación es una operación unitaria bien conocida en la técnica de elaboración de pasta de productos químicos alcalinos y no se describe en el presente documento.

15 Si están presentes compuestos de azufre en la lejía de cocción residual, estos compuestos formarán sulfuros alcalinos y sulfato alcalino según el diseño de la unidad de recuperación. El sulfuro alcalino como tal, es un catalizador/producto químico de elaboración de pasta eficaz en el proceso kraft. En fábricas de sulfito con base de sodio, el sodio y el azufre no deben separarse para restablecer ácido de cocción nuevo. La operación y el diseño de recuperación de productos químicos para fábricas de sulfito y kraft los conoce bien el experto.

20 Además de los productos químicos recuperados para la elaboración de pasta y operaciones de blanqueamiento, el sistema de recuperación de la fábrica de pasta también se usa para la recuperación y restablecimiento de líquidos de lavado de disolución de celulosa, coagulación de celulosa y celulosa conformada. Estos líquidos acuosos comprenden valor de metal alcalino y necesitan restablecerse en productos químicos de disolución activos. El restablecimiento de hidróxido de metal alcalino para su uso en una etapa de disolución de celulosa puede comprender uno o más de concentración en una planta de evaporación, oxidación parcial o completa combinada con lejía de elaboración de pasta residual en una caldera de recuperación o generador de gas, caustificar en una planta de recaustificación, y tratamiento con oxígeno en una planta de oxidación de lejía blanca. Si se usan ácido sulfúrico o ácidos sulfurosos en una etapa de coagulación de celulosa, tales ácidos pueden recuperarse a partir de fraccionar sodio y azufre (mediante gasificación y/o mediante acidulación de lejía verde bruta) sobre oxidación de compuestos de azufre reducidos a óxidos de azufre que, cuando se disuelven en agua, forman lejías ácidas adecuadas para su uso en una etapa de coagulación de celulosa.

25 Las lejías alcalinas producidas en el sistema de recuperación de la presente invención pueden someterse a un tratamiento oxidativo con un gas que contiene oxígeno con el fin de eliminar cualquiera traza de sulfuro antes de que la lejía se recircule y se cargue a la etapa de disolución/conformación de celulosa, blanqueamiento o deslignificación con oxígeno deseada de la presente invención.

40 vi) Recuperación de lignina libre de azufre

En una realización de la presente invención, el procedimiento de elaboración de pasta está sustancialmente libre de productos químicos de azufre. En esta configuración, una porción de la lignina puede extraerse ventajosamente y separarse de una corriente de lejía residual o corriente de circulación de digestor antes de la concentración final y descarga a una caldera de recuperación o gasificador. Puede recuperarse una lignina sustancialmente libre de productos químicos de azufre según el estado de la técnica de tecnologías de recuperación de lignina. La lignina libre de azufre puede usarse como materia prima o precursor para productos químicos finos, fibras de carbono, fenoles y productos plásticos de ingeniería o usarse como un biocombustible libre de azufre. La lignina puede precipitarse a partir de lejías residuales de celulosa con un contenido en sólidos en el intervalo del 3-30%, soportados por la acción de uno o más ácidos que incluyen lejías ácidas de óxido de azufre y dióxido de carbono. Pueden producirse lejías ácidas de óxido de azufre en el sitio tal como se describe en el presente documento. Puede recuperarse dióxido de carbono a partir de corrientes gaseosas en la fábrica de pasta para disolver. El contenido en azufre total de lignina lavada recuperada por el procedimiento descrito en el presente documento (incluyendo azufre unido de manera covalente) es menor de aproximadamente el 1% en peso de lignina seca, preferiblemente menos del 0,5% de azufre y lo más preferido menos de aproximadamente el 0,1% de azufre en peso.

55 vii) Disolución de pasta en disolventes alcalinos o ácidos y conformación de celulosa

60 Se disuelve una pasta de calidad para disolver importada o producida en una fábrica de pasta química en un disolvente de celulosa que forma una disolución de celulosa sustancialmente homogénea. La celulosa disuelta se conforma para dar nuevas fibras, películas o derivados de celulosa en una o más etapas de procesamiento tras la disolución de la celulosa. La conformación de celulosa para dar nuevas fibras puede realizarse mediante inyección de la disolución de celulosa a través de boquillas, directamente o por chorro de aire, en un baño de coagulación que comprende productos químicos de coagulación. Los productos químicos de coagulación se caracterizan porque son disolventes de celulosa malos. Las fibras de celulosa vuelven a conformarse (y se estiran) en la etapa de coagulación para dar un filamento o hilo de celulosa regenerada. El filamento o hilo puede convertirse

- 5 ventajosamente en una fibra discontinua de celulosa para su exportación desde una planta de disolución de celulosa. Las fibras discontinuas de celulosa pueden usarse en una amplia gama de productos finales, tales como textiles y productos de consumo higiénicos. La conformación de celulosa también puede realizarse mediante inyección de la disolución de celulosa en un lecho móvil que forma una red de fibra de celulosa no tejida (material no tejido hilado). El líquido de coagulación puede añadirse al lecho móvil, o después de eso, para fortalecer la red de fibra. Pueden aplicarse diversas formas de enredamiento hidráulico para obtener la estructura y la resistencia de la red celulósica deseada. La conformación de celulosa también puede realizarse haciendo reaccionar la celulosa disuelta en fase homogénea con un reactivo que forma derivados de celulosa tales como, por ejemplo, ésteres de celulosa.
- 10 Se ha descubierto que existe una gran ventaja técnica, ambiental y comercial si los productos químicos de disolución y/o coagulación de celulosa pueden recuperarse junto con la recuperación de los productos químicos de cocción y deslignificación con oxígeno. Sorprendentemente, los productos químicos usados en las etapas de disolución o coagulación de la presente invención pueden, siempre que se usen las condiciones y los aditivos seleccionados, recuperarse en los sistemas de recuperación usados también para la cocción y/o la deslignificación con oxígeno.
- 15 Con el fin de obtener una alta concentración de celulosa en el aditivo de celulosa, la pasta para disolver (obtenida después de la cocción, el blanqueamiento y la extracción de hemicelulosas) puede activarse antes de la disolución, principalmente para aumentar la accesibilidad de los productos químicos de disolución de celulosa. La activación también puede descristalizar parcialmente la celulosa y acortar las moléculas de celulosa de un Dp (grado de polimerización de unidades repetitivas de anhidroglucosa) típico en el intervalo de 700-1300 en la pasta para disolver hasta un intervalo de 200-700. La activación de la pasta para disolver puede realizarse por medio de, o una combinación de, hinchamiento en hidróxido alcalino, tratamiento enzimático, tratamiento con haz de electrones, tratamiento hidrotérmico y tratamiento de explosión de vapor.
- 20 Puede realizarse un tratamiento hidrotérmico del material de celulosa en un recipiente cerrado (digestor discontinuo) a una temperatura de aproximadamente 100 a 200°C durante de 30 minutos a 5 horas con o sin la presencia de aditivos (tales como ácidos orgánicos débiles). Pueden usarse microondas para proporcionar energía a la etapa de activación de la pasta para disolver.
- 25 Puede realizarse activación de explosión de vapor de forma continua o discontinua tratando pasta de celulosa o suspensión de pasta con vapor a una presión en el intervalo de 2 MPa a 6 MPa durante de 5 a 500 segundos. Opcionalmente, el pH en la suspensión de pasta puede ajustarse a un pH por debajo de aproximadamente 7 mediante la adición de álcali. La pasta, después del tratamiento con vapor, se descarga abruptamente en un recipiente a una presión atmosférica o considerablemente menor. Si se trata una pasta rica en xilano mediante el tratamiento de activación de explosión de vapor descrito en este documento, el xilano se disuelve en un grado considerable en la suspensión de pasta. Tal xilano puede recuperarse y actualizarse de acuerdo con los procedimientos descritos en este documento
- 30 La pasta de celulosa activada, después de cualquier procedimiento de activación descrito en el presente documento, se transfiere a una etapa de disolución de celulosa.
- 35 El sistema químico de disolución de celulosa se basa en hidróxido alcalino en presencia de un compuesto de aditivo anfifílico. Los compuestos anfifílicos se caracterizan porque poseen tanto un resto hidrófilo como lipófilo. El hidróxido alcalino es preferiblemente hidróxido de sodio producido por caustificación de lejía rica en carbonato de sodio. El hidróxido de sodio puede pretratarse con oxígeno u ozono con el fin de oxidar azufre reducido. La concentración de hidróxido alcalino en el aditivo de celulosa está por debajo del 20% en peso, preferiblemente se ajusta hasta aproximadamente el 10% en peso.
- 40 El compuesto anfifílico es un polielectrolito, tensioactivo (aniónico, catiónico, no iónico o zwitteriónico), polietilenglicol, urea, tiourea o guanidina. Los compuestos anfifílicos específicamente preferidos incluyen SDS (sulfato de sodiododecilo), copolímeros de polietilenglicol/polipropilenglicol y lecitina. El aditivo se usa a una concentración por debajo de aproximadamente el 10% en peso de la celulosa en la disolución, preferiblemente por debajo de aproximadamente el 3%.
- 45 La disolución de celulosa se realiza preferiblemente en un intervalo de temperatura de -15°C a +20°C.
- 50 Siempre que el sistema de hilatura de celulosa pueda acomodar aditivos altamente viscosos, la concentración de celulosa en el aditivo de celulosa puede ser tan alta como el 25% en peso. Los polímeros de celulosa pueden ordenarse en el aditivo en forma de una fase cristalina líquida, teniendo dicha fase propiedades ventajosas para la formación de celulosa en nuevas fibras con alta tenacidad.
- 55 La concentración de celulosa también puede mantenerse inferior (5-15% en peso) con el fin de tener una baja viscosidad y reología de aditivo de celulosa adecuada para realizar reacciones homogéneas o hilatura en maquinaria de hilatura convencional.
- 60 El aditivo de hilatura que comprende celulosa, puede inyectarse en un baño de líquido de coagulación a través de boquillas finas para formar un hilo o filamento de celulosa; como alternativa, el aditivo de hilatura puede inyectarse
- 65

5 en un lecho móvil formando una red no tejida. El líquido de coagulación es cualquier líquido adecuado con una capacidad baja o muy baja para disolver la celulosa. Ventajosamente, el líquido de coagulación comprende un alcohol tal como un alcohol monohidroxilado (etanol, metanol, propanol, isopropanol, acetona o un alcohol polihidroxilado (glicerol)). El líquido de coagulación también puede estar compuesto por ácidos (ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido fórmico y minerales (tales como ácido sulfúrico) o una sal de fosfato y/o sulfato. Además, el líquido de coagulación puede ser un líquido diluido que disuelve la celulosa. Pueden añadirse diversos tipos de aditivos que incluyen compuestos de zinc al líquido de coagulación para promover la formación de una fibra de celulosa con las propiedades físicas y la forma geométrica deseadas. Los líquidos de coagulación gastados se recirculan y recuperan, al menos parcialmente, en el mismo equipo usado para la recuperación de productos químicos para la cocción, deslignificación con oxígeno o blanqueamiento de la pasta.

10 Ya sea que se produzcan películas celulósicas, redes no tejidas, material unido por enredamiento hídrico, filamentos o hilos, el producto celulósico se lava normalmente en una o varias etapas con líquidos de lavado. El sistema de recirculación y recuperación de líquidos de lavado se integra ventajosamente en el sistema de recuperación de energía y químicos de la fábrica de pasta.

15 Además del sistema de disolvente de celulosa alcalina dado a conocer en el presente documento, pueden usarse ácido fosfórico concentrado, ácidos organosulfónicos (metanosulfónico, etanosulfónico o arilsulfónico) y/o hidratos de sales fundidas que comprenden preferiblemente cloruro de zinc y/o un anión de litio como $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para disolver celulosa y conformar celulosa. El líquido de coagulación en esta configuración puede ser agua, acetona, alcohol, sales de fosfato o hidróxido alcalino. Si bien la integración de energía en una fábrica de pasta es directa con estos productos químicos de disolución, la regeneración de ácidos y productos químicos de hidrato de sal fundida a partir de los líquidos de coagulación es considerablemente más complicada que la recuperación de disolventes de celulosa alcalina. El ácido fosfórico nuevo para la disolución de celulosa puede producirse tratando las sales de fosfato recuperadas de un baño de coagulación con ácido sulfúrico (generado finalmente en el sitio) formando sulfato y el ácido fosfórico deseado.

20 Las sales de sulfato en productos químicos gastados (subproducto de la producción de ácido fosfórico en el sitio o presente en el líquido de coagulación de celulosa gastada) pueden cargarse directa o indirectamente a una caldera de recuperación o generador de gas para la reducción a sulfuros. Los sulfuros pueden separarse a su vez, por ejemplo, en forma de gas sulfuro de hidrógeno, gas que se oxida a óxidos de azufre. Los óxidos de azufre producidos de esta manera pueden disolverse en agua formando ácido sulfúrico o una disolución ácida de óxido de azufre adecuada para su uso en una etapa de coagulación de celulosa.

25 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de un material de celulosa conformado a partir de lignocelulosa y la recuperación de productos químicos usados en dicho procedimiento tal como se establece en la reivindicación independiente 1.

30 Otras características y realizaciones específicas de la invención se establecen en las reivindicaciones dependientes.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de material de celulosa conformado a partir de lignocelulosa mediante una secuencia de etapas de separación, disolución y conformación de celulosa, caracterizado porque el procedimiento comprende las etapas de:
- a) proporcionar una alimentación de material lignocelulósico triturado que comprende celulosa, hemicelulosas y lignina;
 - b) separar lignina del material de alimentación lignocelulósico cociendo el material a una temperatura de entre 110 y 200°C durante un periodo de tiempo de 1 hora a 6 horas en una disolución acuosa que comprende compuestos alcalinos, de metales alcalinotérreos o fosforosos solubles formando de ese modo una primera corriente de material sólido enriquecida en celulosa y una segunda corriente rica en lignina disuelta;
 - c) tratar dicha primera corriente de celulosa de la etapa b) mediante al menos uno de deslignificación con oxígeno, blanqueamiento y extracción con álcali para formar una pasta de celulosa con un contenido en lignina por debajo del 2%;
 - d) tratar las corrientes de lejía residual que comprenden lignina disuelta, compuestos alcalinos, alcalinotérreos, fosforosos o de azufre en un sistema de recuperación de productos químicos que comprende una unidad de concentración de lejía residual, opcionalmente una unidad de caustificación y un generador de gas o unidad de caldera de recuperación donde se recuperan y vuelven a formarse compuestos alcalinos, de metales alcalinotérreos, fosforosos o de azufre nuevos;
 - e) disolver celulosa que tiene un contenido en lignina por debajo del 2% en peso en una disolución que comprende compuestos alcalinos, de metales alcalinotérreos, fosforosos o de azufre o disolver celulosa en una sal fundida, comprendiendo dicha disolución opcionalmente uno o más aditivos, formando de ese modo una disolución sustancialmente homogénea que comprende celulosa disuelta y después de eso conformar celulosa disuelta para dar fibras, películas o derivados de celulosa en una o más etapas de conformación de celulosa;
 - f) recircular directa o indirectamente productos químicos de conformación de celulosa o disolución de celulosa gastada que comprenden uno o más de los compuestos alcalinos, de metales alcalinotérreos, fosforosos y de azufre a una o más de las unidades de recuperación de productos químicos de la etapa d) dichos productos químicos gastados descargados de al menos uno de:
 - f1) una etapa de disolución de celulosa
 - f2) una etapa de conformación de celulosa o coagulación de celulosa
 - f3) una etapa de lavado de celulosa conformada
 - g) cargar celulosa nueva disolviendo o conformando con celulosa productos químicos que comprenden compuestos alcalinos, de metales alcalinotérreos, fosforosos o de azufre recuperados directa o indirectamente de una unidad de recuperación de productos químicos en la etapa d) a una etapa de disolución de celulosa o conformación de celulosa en e).
2. Procedimiento para la fabricación de material de celulosa conformado a partir de pasta de celulosa y la recuperación y recirculación de productos químicos de conformación de celulosa y disolución de celulosa gastada, caracterizado porque el procedimiento comprende las etapas de:
- h) proporcionar una alimentación de pasta de celulosa con un contenido en lignina por debajo del 2%;
 - i) disolver celulosa de h) en una disolución que comprende uno o más de los compuestos de metales alcalinotérreos, fosforosos o de azufre o disolver celulosa en una sal fundida, comprendiendo dicha disolución opcionalmente uno o más aditivos, formando de ese modo una disolución sustancialmente homogénea que comprende celulosa disuelta;
 - j) conformar celulosa disuelta de la etapa i) para dar fibras, películas o derivados de celulosa en una o más etapas de conformación de celulosa;
 - k) recuperar productos químicos de disolución o conformación de celulosa usados en la etapa j) en una o más de una unidad de concentración de lejía, una unidad de caldera de recuperación, una unidad de generación de gas y opcionalmente una unidad de caustificación, integradas dichas unidades de recuperación de productos químicos en una fábrica de pasta kraft, de sulfito o de sosa.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la pasta de celulosa se activa antes de la etapa e) o la etapa i) con el fin de aumentar la accesibilidad de productos químicos de disolución de celulosa.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las hemicelulosas se separan del material lignocelulósico de alimentación antes de la cocción en la etapa b).

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las pentosas se separan de la pasta de celulosa después de la etapa de cocción b) o etapa h) pero antes de una etapa de disolución de celulosa.
- 5 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza una etapa de activación de celulosa mediante una o más de celulosa hinchada en hidróxido alcalino, mediante tratamiento con haz de electrones de celulosa, mediante tratamiento de explosión de vapor de celulosa, mediante tratamiento hidrotérmico de celulosa y mediante tratamiento enzimático de celulosa.
- 10 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los productos químicos de conformación de celulosa o disolución de celulosa gastada que comprenden compuestos de metales alcalinos en la etapa f) se cargan directa o indirectamente a una planta de caustificación en la etapa d) en el que carbonato alcalino se convierte en hidróxido alcalino.
- 15 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los productos químicos de conformación de celulosa o disolución de celulosa gastada que comprenden compuestos de metales alcalinos o alcalinotérreos en la etapa f) se recirculan directa o indirectamente a una caldera de recuperación o un generador de gas para recuperación de compuestos de metales alcalinos o alcalinotérreos nuevos.
- 20 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los productos químicos de conformación de celulosa o de disolución de celulosa gastada en la etapa f) se recirculan directa o indirectamente a una caldera de recuperación o un generador de gas para recuperación de compuestos de azufre.
- 25 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los productos químicos de conformación de celulosa gastada en la etapa f) se descargan de una etapa de coagulación de celulosa.
- 30 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los productos químicos de conformación de celulosa o de disolución de celulosa gastada comprenden uno o más de hidróxido alcalino, carbonato alcalino, sulfato alcalino, sulfito alcalino, compuestos de zinc o fosfatos.
- 35 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los productos químicos de conformación de celulosa o de disolución de celulosa gastada en la etapa f) se recuperan de una etapa de lavado de celulosa conformada.
- 40 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque uno o más aditivos están presentes para apoyar la disolución o conformación de celulosa en la etapa e).
- 45 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se produce ácido sulfúrico a partir de compuestos de azufre reducidos que se originan en una caldera de recuperación o generador de gas donde al menos una porción de dicho ácido sulfúrico se usa en una etapa de disolución de celulosa o conformación de celulosa o para la fabricación de ácido fosfórico.
- 50 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los compuestos de azufre reducidos sustancialmente en forma de sulfuro de hidrógeno se liberan de una lejía verde formado disolviendo una fundición de una caldera de recuperación o separado de un generador de gas donde dicho sulfuro de hidrógeno se oxida a óxidos de azufre y se disuelve en agua para formar una disolución ácida.