



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 253**

51 Int. Cl.:
D21C 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02709938 .1**

86 Fecha de presentación : **23.01.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1356156**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.10.2003**

54 Título: **Termotratamiento de licores blancos que contienen polisulfuro.**

30 Prioridad: **24.01.2001 US 263519 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

73 Titular/es: **FPInnovations**
570 Boul. St-Jean
Pointe-Claire QC N9R 3L9, CA

72 Inventor/es: **Van Heek, Ronald, Peter;**
Dorris, Gilles, Marcel;
Uloth, Victor, Charles;
Page, Natalie;
Hu, Thomas, Qiuxiong y
Leclerc, Denys, Francois

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

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

Termotratamiento de licores blancos que contienen polisulfuro.

5 **Campo técnico**

La presente invención está relacionada con una mejora en cualquier procedimiento que genere polisulfuro por oxidación de licor blanco; la invención está relacionada también con un procedimiento para incrementar el rendimiento de la pulpa en el procedimiento de obtención de pulpa de Kraft con un licor blanco oxidado.

10

Antecedentes del tema

Las operaciones de extracción de la pulpa de Kraft, en las que el objetivo es eliminar lignina mientras que se retienen los carbohidratos, el rendimiento se aumenta minimizando la degradación de carbohidratos (esto es, celulosa y hemicelulosa). Esta degradación ocurre a través de una reacción de “descamación” en la que las unidades de azúcar se eliminan secuencialmente del grupo en el extremo reductor de las cadenas de polisacáridos. Una forma de prevenir esta reacción es convertir los grupos aldehído de los polisacáridos de la madera a una forma que sea relativamente inerte a “descamaciones” adicionales. Esta conversión se obtiene bien por oxidación del aldehído a su ácido carboxílico correspondiente (Alfredsson, B., Samuelson, O. y Sandstig, B. Carboxyl end groups in sulfate and polysulphide pulps. Svensk Papperstidn. 66 (18): 703 (1963), Holton, H. H. Delignification of lignocellulosic material with an alkaline liquor in the presence of a cyclic keto compound. Patente de EE.UU. No. 4.012.280, C.I.L. (1977)) o alternativamente, reduciéndolo a su forma alcohol (Hartler, N. Sulphate cooking with the addition of reducing agents. Part 1. Preliminary report on the addition of sodium borohydride. Svensk Papperstidn. 62 (13): 467 (1959), Pettersson, S. E. y Rydholm, S.A. Hemicelluloses and paper properties of birch pulps. Part 3. Svensk Papperstidn. 64(1): 4(1961). Los dos procedimientos que se aplican en la industria de la pulpa y del papel implican un proceso de oxidación y la utilización, como agentes de oxidación, de antraquinona (Holton, H. H. Delignification of lignocellulosic material with an alkaline liquor in the presence of a cyclic keto compound. Patente de EE.UU. No. 4.012.280, C.I.L. (1977)), o polisulfuro (Clayton, D.W. y Sakai, A. Multi-stage polysulphide pulping processes. Part I. Basic ideas and low-temperature impregnation studies on black spruce heartwood. Pulp Pap. Mag. Can. 68 (12): 619 (1967), Landmark, P.A., Kleppe, P.J. y Johnsen, K. Cooking liquor oxidation and improved cooking technique in polysulphide pulping. Tappi J. 48 (5): 56 (1965), Sanyer, N. y Laundrie, J.F. Factors affecting yield increase and fiber quality in polysulphide pulping of loblolly pine, other softwoods, and red oak. Tappi J. 47 (10): 640 (1964), Teder, A. Some aspects of the chemistry of polysulphide pulping. Svensk Papperstidn. 72 (9): 294 (1969)), o ambos. La antraquinona es un aditivo catalítico mientras que el polisulfuro se genera a partir de licor blanco por oxidación de sulfuro de sodio en uno o varios procedimientos (Dorris, G. M. Process of producing Kraft pulping liquor by the oxidation of white liquor in the presence of lime mud. Patente de EE.UU. No. 5.082.526. Paprican (1992), Smith, G. C. y Sanders, F. W. Production of polysulphide with PTFE coated catalyst. Patente de EE.UU. No. 4.024.229 (1977).

El documento WO-A-97/42672 revela un procedimiento para la fabricación de licor blanco oxidado que contiene polisulfuro.

La cocción de polisulfuro se describe en un artículo de M.B. Ringley “Laboratory polysulfide cooking of loblolly pine”, Southern Pulp Paper MFR, 39, no. 1, páginas 24-26, 28, 30, 31; Enero 1976.

Según esto, la presente invención parece mejorar el procedimiento que genera polisulfuro mediante la oxidación de licor blanco, e incrementa el rendimiento de pulpa en el procedimiento de obtención de pulpa de Kraft con un licor blanco.

En particular, la invención investiga como incrementar la concentración de PS_{UV} , medida a 285 ó 286 nm, o PS_{VIS} , medida a 416 nm, y las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} de licores polisulfuro, generados por oxidación de licor blanco, sin una pérdida sustancial de carga polisulfuro.

La presente invención investiga también, como incrementar el rendimiento de pulpa a partir de partículas de madera, mediante la cocción de las partículas de madera en un licor polisulfuro, generado por la oxidación del licor blanco, que tienen una concentración de PS_{UV} , medida a 285 ó 286 nm o PS_{VIS} , medida a 416 nm, y las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} .

Todavía, además de esto, la invención investiga como incrementar el contenido de polisulfuro activo en el licor polisulfuro mediante oxidación de licor blanco.

La presente invención investiga también, como incrementar el rendimiento de pulpa a partir de partículas de madera, mediante la cocción de partículas de madera en un licor polisulfuro generado por oxidación de licores blancos y que han sido tratados termalmente.

65 **Revelación de la invención**

Según un aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento que comprende la exposición de un licor blanco oxidado a una temperatura efectiva para incrementar la concentración de PS_{UV} , medida a 285 ó 286 nm, o

ES 2 287 253 T3

PS_{VIS}, medida a 416 nm, y las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR}, de polisulfuro en el licor blanco oxidado, en el que el licor se expone a una temperatura de 20°C a 95°C durante un tiempo de 1 a 72 horas.

Todavía, según otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de producción de un licor blanco oxidado, que contiene polisulfuro, que comprende: oxidación de un licor blanco para producir un licor blanco oxidado que contiene un polisulfuro y tiene una primera PS_{UV}, medida a 285 ó 286 nm, o PS_{VIS}, medida a 416 nm, y las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR}, calentamiento y enfriamiento, si es necesario, y almacenamiento posterior a una temperatura entre 20°C y 95°C durante un tiempo de 1 a 72 horas, para producir un licor blanco oxidado que tiene una segunda PS_{UV}, medida a 285 ó 286 nm, o PS_{VIS}, medida a 416 nm, y las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR}, en el que dicha relación segunda es mayor que dicha relación primera.

Todavía, según otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para incrementar el rendimiento de pulpa en el procedimiento de obtención de Kraft con un licor blanco que contiene polisulfuro que comprende: i) oxidación de un licor blanco para producir un licor blanco oxidado que contiene polisulfuro, ii) calentamiento o enfriamiento, si es necesario, y almacenamiento posterior de dicho licor blanco oxidado a una temperatura entre 20°C y 95°C durante un tiempo de 1 a 72 horas, y a en una etapa posterior: iii) delignificación de la pulpa con el licor blanco oxidado de la etapa ii).

La invención está relacionada con el tratamiento por calor de un licor polisulfuro generado por la oxidación de licor blanco. Este tratamiento por calor es a una temperatura entre 20°C y 95°C, y más preferentemente entre 50 y 95°C, durante un tiempo de 1 a 72 horas, preferentemente de 1 a 48 horas, más preferentemente de 6 a 30 horas, incluso más preferentemente de 12 a 24 horas.

En una forma de realización preferida de la invención, se proporciona un procedimiento que comprende la exposición de un licor blanco oxidado, producido por oxidación de un licor blanco, en presencia de lodo de cal o MnO₂ o ambos a una temperatura efectiva para incrementar la concentración de PS_{UV}, medida a 285 ó 286 nm, o PS_{VIS}, medida a 416 nm, y las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} de polisulfuro en el licor blanco oxidado. Preferentemente, la temperatura, en esta última forma de realización preferida, es entre 20°C y 95°C y el periodo de exposición es durante un tiempo de 1 a 72 horas; más preferentemente, la temperatura es entre 50°C y 95°C durante un tiempo de exposición de hasta 48 horas.

En otra forma de realización preferida de la invención, se proporciona un procedimiento para incrementar las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} de un licor polisulfuro, generado por oxidación de licor blanco en presencia de lodo de cal y MnO₂, comprendiendo dicho procedimiento el tratamiento por calor del licor blanco oxidado a una temperatura de entre 50°C y 95°C durante un tiempo de exposición de 1 a 72 horas, y preferentemente hasta 48 horas.

Todavía en otra forma de realización preferida de la invención, se proporciona un procedimiento para incrementar el rendimiento de la pulpa en el procedimiento de obtención de pulpa de Kraft con un licor blanco que contiene polisulfuro que comprende: i) oxidación de un licor blanco en presencia de lodo de cal, MnO₂ o ambos, para producir un licor blanco oxidado que contiene polisulfuro, ii) tratamiento por calor del licor blanco oxidado para incrementar la concentración de PS_{UV}, medida a 285 ó 286 nm, o PS_{VIS}, medida a 416 nm, y las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} de polisulfuro en el licor blanco oxidado, y almacenamiento del licor blanco oxidado a una temperatura entre 20°C y 95°C durante un tiempo de 1 a 72 horas, y iii) cocción de las astillas de madera con el licor blanco oxidado de la etapa ii) para producir la pulpa.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra gráficamente el beneficio en el rendimiento de la delignificación de pulpa con incremento en la relación PS_{UV}/PS_{GR},

La Figura 2 ilustra gráficamente la relación entre la descomposición de polisulfuro y la temperatura; y

Las Figuras 3 y 4 muestran la relación entre el rendimiento de la pulpa y el número de permanganato para los licores polisulfuro de la invención a diferentes temperaturas; y licores blancos convencionales para diferentes pulpas.

Descripción detallada de la invención

i) Oxidación del licor blanco

La oxidación del licor blanco en esta invención es la producida por oxidación del sulfuro de sodio en el licor blanco a polisulfuro de sodio.

La invención no está restringida a un procedimiento de oxidación particular para producir el polisulfuro o el licor blanco oxidado. La invención se extiende así a licores blancos oxidados en los que la oxidación se lleva a cabo con oxígeno o con gases que contienen oxígeno tales como el aire, en presencia de un catalizador, por ejemplo, carbono activado protegido contra la humedad en el procedimiento MOXY (marca comercial de The Mead Corporation); lodo de cal en el procedimiento PAPRILOX (marca comercial de Pulp and Paper Research Institute of Canada), lodo de cal al que se añade dióxido de manganeso; o con oxígeno o un gas que contenga oxígeno en presencia de un óxido de

ES 2 287 253 T3

metal, tal como los óxidos de manganeso, hierro, cobalto, zinc, aluminio, níquel o cromo, con funciones de óxido de metal como catalizador para la formación de polisulfuro.

Una oxidación de licor blanco, especialmente preferida o ventajosa para su utilización en la invención, es aquella producida por la oxidación de un licor blanco producida por caustificación de licor verde y que contiene el lodo de cal generado en el proceso de caustificación.

El licor verde se produce a partir de los fundidos derivados de licor negro en la recuperación química de un ciclo de licor de Kraft convencional. El licor verde comprende carbonato sódico y sulfuro sódico y la caustificación implica la adición de cal y óxido de calcio al líquido verde. La cal reacciona con el carbonato sódico para producir hidróxido sódico, con precipitación de carbonato cálcico insoluble. Los sólidos suspendidos, que comprenden el carbonato cálcico, el óxido de calcio que no ha reaccionado y otros sólidos insolubles presentes en el fundido, se refieren como lodo de cal.

Este lodo de cal es, de esta forma, un subproducto de la formación del licor blanco.

La suspensión de licor blanco, que contiene lodo de cal, se puede utilizar directamente en la producción de licor blanco oxidado, como se esquematiza en la Patente de EE.UU. 5.082.526. Es especialmente ventajosa la adición de una cantidad catalítica de dióxido de manganeso a la suspensión de licor blanco para aumentar adicionalmente la oxidación. Las cantidades catalíticas adecuadas de dióxido de manganeso comprenden de 0,1 a 2,0 g/l de un licor blanco.

En este caso, el licor blanco oxidado resultante contiene, como sólidos suspendidos, el lodo de cal y, cuando sea aplicable, el catalizador de dióxido de manganeso añadido.

ii) *Tratamiento por calor*

El procedimiento de esta invención para incrementar la concentración de PS_{UV} , medida a 285 ó 286 nm, o PS_{VIS} , medida a 416 nm, y las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} de licores de polisulfuro generados mediante la oxidación de licor blanco es un procedimiento en el que el licor polisulfuro se trata con calor en un intervalo de temperaturas y tiempos sin que haya pérdida sustancial de carga de polisulfuro.

Al incrementar las concentraciones de PS_{UV} , medida a 285 ó 286 nm, o PS_{VIS} , medida a 416 nm, y las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} , se incrementa el contenido de polisulfuro en el licor. El licor blanco oxidado se separa de los catalizadores de la oxidación, tales como lodo de cal y óxido de manganeso, antes del tratamiento con calor.

En formas de realización particularmente ventajosas, los licores generados por oxidación del licor blanco, en presencia de MnO_2 o lodo de cal o ambos, se tratan con calor a una temperatura por debajo de los 95°C durante un tiempo de hasta 72 horas, para incrementar la concentración de PS_{UV} , medida a 285 ó 286 nm, o PS_{VIS} , medida a 416 nm, y las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} .

La temperatura de licor polisulfuro para el tratamiento con calor se puede ajustar utilizando un intercambiador de calor. La temperatura del licor polisulfuro se puede ajustar, también, mediante enfriamiento por evaporación de agua con un gas que contenga oxígeno. La práctica normal es eliminar el calor generado mediante las reacciones entre el sulfuro de sodio y el oxígeno, para evitar que la temperatura del licor oxidado aumente hasta o por encima del punto de ebullición del licor (Uloth, V., Dorris, G., Thring, R., Hogikyan, R., Tench, L. y Ayton, J. Production of Polysulphide Liquor in a Kraft Mill's Causticizers. Tappi J. 80 (10): 223 (1997), Tench, L., Uloth, V., Dorris, G., Hornsey, D., y Munro, F. Mill Scale Implementation of Paprican's Process for Polysulphide Liquor Production in Kraft Mill's Causticizers, Part 1: Batch Trials and Process Optimization. Tappi J. 82 (10): 120 (1999)). El almacenamiento se puede realizar en un tanque existente, utilizado para la clarificación del licor y para el tamponamiento del flujo o en un nuevo tanque. La temperatura y el tiempo de almacenamiento adecuados se pueden optimizar para asegurar que se libere la máxima carga de polisulfuro activo, en el licor polisulfuro, en el fermentador de pulpa.

El tratamiento con calor se lleva a cabo, preferentemente, manteniendo el licor oxidado a una temperatura de 50°C a 90°C durante un tiempo de 1 a 48 horas.

iii) *Relación de polisulfuro PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR}*

El polisulfuro se puede generar a partir del sulfuro de sodio en un licor blanco mediante varios procedimientos, que incluyen la adición directa de azufre al licor blanco. Sin embargo, este procedimiento no se puede utilizar industrialmente sin un drenaje de azufre del ciclo de recuperación de Kraft, que es caro de proporcionar. Sin embargo, la existencia de diferentes procedimientos de generación de polisulfuro permite la comparación de las formas de polisulfuro que se generan por cada uno de los distintos procedimientos. Estas comparaciones han mostrado que existen diferencias en lo que se mide como polisulfuro cuando se genera el licor polisulfuro mediante la adición directa de azufre al licor blanco y cuando se genera mediante oxidación de licor blanco.

El polisulfuro se puede medir de diferentes maneras pero dos de las más sencillas y efectivas son las medidas mediante gravimetría (PS_{GR}) y mediante absorción UV o VIS (PS_{UV} o PS_{VIS}). Los dos procedimientos se pueden

ES 2 287 253 T3

utilizar para obtener las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} . El polisulfuro generado mediante adición directa de azufre tiene una relación PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} muy cercana a 1, pero el polisulfuro generado mediante oxidación de licor blanco tiene una relación que varía dependiendo de la forma en la que se ha generado.

- 5 Las diferencias en la forma de polisulfuro en el licor blanco varían el grado en el que se incrementa el rendimiento de la pulpa mediante la aplicación de una carga de polisulfuro dada. Los licores polisulfuro que tienen una relación PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} de 1 dan lugar al rendimiento total esperado de la aplicación de una carga de polisulfuro en el procedimiento de generación de pulpa de Kraft. En estos licores polisulfuro, el contenido de polisulfuro se puede considerar, de esta forma, como polisulfuro activo, esto es, polisulfuro que oxida grupos aldehído en los polisacáridos de la madera para inhibir la degradación de carbohidratos durante la delignificación de la pulpa.

Se ha observado que los licores oxidados que tienen relaciones menores dan lugar a cantidades disminuidas respecto del rendimiento esperado (Figura 1).

- 15 Cuanto menor sean las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} del licor polisulfuro, será menor el contenido de polisulfuro activo en el polisulfuro del licor y correspondientemente, será mayor el contenido de polisulfuro inactivo.

Es, por tanto, deseable en la aplicación industrial que la concentración de PS_{UV} , medida a 285 ó 286 nm, o PS_{VIS} , medida a 416 nm, y las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} del licor polisulfuro sea tan alta como sea posible, o tan cercana a 1 como sea posible.

El tratamiento con calor de la invención resulta en una pérdida parcial del contenido total de polisulfuro, tanto del activo como del inactivo. La pérdida depende de la temperatura y del tiempo del tratamiento.

- 25 Se reconocerá que los parámetros del tratamiento con calor se seleccionan deseablemente para establecer un contenido satisfactorio de polisulfuro activo para la oxidación protectora de los grupos aldehído de los carbohidratos. Como tal, se alcanza un equilibrio entre las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} y la concentración real de polisulfuro activo. A una relación PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} cercana a 1, no será beneficioso si el tratamiento con calor ha decrecido el contenido total de polisulfuro hasta un nivel en el que el contenido de polisulfuro activo es inadecuado para la reacción de oxidación protectora.

Por otra parte, una relación PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} baja, será beneficiosa cuando el contenido total de polisulfuro permanezca alto, de forma que la relación signifique un contenido adecuado de polisulfuro activo para la reacción de oxidación protectora.

- 35 En general, se requiere una concentración de polisulfuro activo en el licor blanco oxidado de, al menos 4 g/l, y preferentemente, al menos 6 g/l, para la oxidación efectiva de los grupos aldehído de los carbohidratos en las astillas de madera.

- 40 El PS_{UV} se puede medir, por ejemplo, a las longitudes de onda de 285 nm, 286 nm o a 416 nm.

Parte experimental

- Los licores utilizados para generar los resultados de la Figura 1, se obtuvieron como sigue. Licores blancos de concentraciones y composiciones variables (800 ml; precalentados a 70°C en un horno de microondas) se llevaron a 90°C (en un baño de aceite) en un reactor de acero inoxidable (1l) equipado con un condensador (5°C) y vías de acceso para la adición de gas y MnO_2 y para la retirada de muestras. Durante la elevación de la temperatura, el licor se agitó mecánicamente (600 rpm; marca comercial Eurostar Power Digi-Visc) bajo un flujo de nitrógeno (50 ml/min; burbujeador de acero inoxidable de 2 μm (marca comercial Supelco). El tipo de impulsor utilizado fue una turbina de disco Rushton con 6 aspas planas (48 mm de diámetro). Cuando el licor alcanzó 90°C, se añadió MnO_2 en polvo fino (1g/l; Brickox 6807, marca comercial de Prince Manufacturing Company) al reactor. El PS_{LBO} se generó mediante burbujeo de aire (450 ml/min) en el licor a una tasa de agitado constante de 1000 rpm. La generación de polisulfuro se monitorizó con un espectrofotómetro UV a 286 nm (marca comercial HP Vectra QS/165; celdas de 1 mm de longitud de recorrido; para la dilución y los blancos se utilizó NaOH (1N) libre de oxígeno). Se utilizó un coeficiente de absorción de 43,48 $Lg^{-1}cm^{-1}$ para calcular la concentración de PS_{UV} . Las muestras se retiraron del reactor utilizando una jeringa de plástico, se filtraron inmediatamente en un embudo Buchner de cerámica, y se almacenaron en recipientes de polietileno bajo atmósfera de argón antes de su análisis. El burbujeador de acero inoxidable se limpió con HCl (3N) antes de un uso posterior. La carga PS_{GR} utilizada en todos los experimentos de obtención de pulpa fue del 1,58% sobre la madera (en base a la secada en el horno).

- 60 La medida PS_{UV} para las relaciones mostradas en la Figura 1 se obtuvieron a 286 nm, una longitud de onda a la que todas las especies polisulfuro absorben con el mismo coeficiente de absorción. La medida PS , sin embargo, se podría haber hecho a 416 nm y se habría obtenido una relación similar entre las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} y el rendimiento.

- 65 La Figura 2 presenta el porcentaje de descomposición del polisulfuro, determinado por gravimetría y por espectrofotometría UV (286 nm), de un licor típico producido por oxidación catalítica con dióxido de manganeso, cuando se calienta a 1,8°C por minuto; este corresponde a un aumento convencional de temperatura utilizado en la cocción de

ES 2 287 253 T3

Kraft, de 90 min a 170°C. Es muy claro en esta figura, que a todas las temperaturas por encima de 100°C, el polisulfuro se descompone rápidamente.

Se pueden generar resultados similares mediante la utilización de licores que se producen por oxidación de licor blanco con aire en presencia de un catalizador de carbono activado, a prueba de humedad. A escala industrial, esto se realiza en una única etapa de oxidación con aire comprimido insuflado en un lecho fijo de negro de carbón como catalizador. Smith y Sanders (Patente de EE.UU. n° 4.024.229) han presentado algunos detalles sobre la producción del catalizador recubierto con PTFE. Industrialmente, los procedimientos MOXY (marca comercial de The Mead Corporation) y Chiyoda utilizan carbono como catalizador de la oxidación. Estos licores producen también licores que tienen relaciones PS_{UV}/PS_{GR} menores de 1 y que se pueden mejorar por el tratamiento con calor de la invención. El tratamiento con calor incrementa la concentración de PS_{UV} , medida a 285 ó 286 nm, o PS_{VIS} , medida a 416 nm, y las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} de estos licores y, por tanto, el rendimiento de fibra cuando se utilizan para la generación de pulpa.

Ejemplos

Ejemplo 1

Las muestras de licor oxidadas se produjeron mediante caustificación de 0,75 l de licor verde con 45 g de cal viva, al que se añadieron 0,6 g de MnO_2 . El contenido de manganeso de las muestras de licor verde clarificado es típicamente, de 0,3 a 6,0 mg/l. La cantidad de manganeso añadida en el MnO_2 en este ejemplo (504 mg/l) es aproximadamente cien veces la que se encuentra normalmente en el licor verde. Después de un tiempo de caustificación de 100 min a 90°C, se burbujeó oxígeno en la mezcla caustificada a una tasa de 0,1 l/min durante 30 min. Después de la oxidación, el lodo de cal $CaCO_3$ resultante, con MnO_2 añadido, se separó del licor blanco oxidado. Las muestras de licor blanco clarificado se almacenaron posteriormente en un baño con termostato, mantenido a la temperatura deseada. A intervalos regulares de tiempo, se retiraron pequeñas muestras de licor para la determinación de la concentración de polisulfuro por espectrometría UV (PS_{UV}) y por gravimetría (PS_{GR}).

El Ejemplo 1 ilustra el incremento en la relación PS_{UV}/PS_{GR} cuando se trata un licor blanco, oxidado recientemente, a 73°C durante un máximo de 48 horas.

La Tabla I muestra que mediante tratamiento con calor a 73°C durante 48 horas, la relación PS_{UV}/PS_{GR} cambió de 0,45 a 0,86, mientras que la concentración de polisulfuro (PS_{GR}) decreció, solamente, de 9,3 g/l a 7,1 g/l. Por encima de 48 horas a 73°C, la concentración PS_{UV} incrementó en el 44%, de 4,23 a 6,08 gpl, como azufre. Como se puede observar en la Figura 1, tal incremento en la relación, permitirá el incremento del rendimiento de una concentración dada de polisulfuro, de cero a casi el potencial total de esa concentración.

TABLA I
Estabilidad a 73°C

Muestra Tiempo (h)	Abs 286	Concentración de PS (UV) g/l	Concentración de PS (gravimetría) g/l	Relación PS_{UV}/PS_{GR}
0	0,73	4,23	9,34	0,45
1	0,78	4,54	8,12	0,56
2	0,81	4,71	8,36	0,56
3	0,85	4,92	8,30	0,59
20	1,05	6,08	7,06	0,86
24	1,06	6,13	7,60	0,81
48	1,05	6,08	7,10	0,86

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 ilustra el cambio en la relación cuando el mismo licor se trata con calor a 95°C. A esta temperatura la activación del licor, medida por el cambio en la relación, es muy rápida. En una hora, la relación ha incrementado a un 0,74 útil. Tiempos de tratamiento largos (>3 horas) son menos útiles a esta temperatura debido a una pérdida creciente de la concentración de polisulfuro, medida por espectrometría UV o gravimetría.

ES 2 287 253 T3

TABLA 2

Estabilidad a 95°C

Muestra Tiempo (h)	Abs 286	Concentración de PS (UV) g/l	Concentración de PS (gravimetría) g/l	Relación PS _{UV} /PS _{GR}
0	0,73	4,23	9,34	0,45
1	0,80	4,65	6,32	0,74
2	0,83	4,81	5,86	0,82
3	0,85	4,91	5,36	0,92
20	0,71	4,11	5,00	0,82
24	0,70	4,07	5,30	0,77
48	0,57	3,31	4,20	0,79

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 ilustra el cambio en la relación y en la concentración de polisulfuro a una temperatura intermedia de 85°C. A esta temperatura, se requieren de 2 a 3 horas para la activación del licor. De nuevo, tiempos más largos de tratamiento son menos útiles debido a la pérdida creciente de la carga polisulfuro.

TABLA 3

Estabilidad a 85°C

Muestra Tiempo (h)	Abs 286	Concentración de PS (UV) g/l	Concentración de PS (gravimetría) g/l	Relación PS _{UV} /PS _{GR}
0	0,78	4,52	9,78	0,46
0,83	0,82	4,74	8,08	0,59
2	0,83	4,80	6,98	0,69
3	0,89	5,14	6,32	0,81
4	0,86	4,99	6,16	0,81
10	0,73	4,22	5,18	0,81
22	0,74	4,28	4,66	0,92
26	0,66	3,85	4,28	0,90
50,42	0,53	3,05	3,70	0,82

Ejemplo 4

El Ejemplo 4 ilustra el cambio en la relación y en la carga polisulfuro a 78°C, pero cuando el licor se ha preactivado por encima de 4 días a temperatura ambiente. El tratamiento a temperatura ambiente incrementa la relación de 0,46 a 0,55 sin ninguna pérdida de concentración polisulfuro.

ES 2 287 253 T3

TABLA 4
Estabilidad a 78°C

Muestra Tiempo (h)	Abs 286	Concentración de PS (UV) g/l	Concentración de PS (gravimetría) g/l	Relación PS _{UV} /PS _{GR}
0	0,92	5,33	9,62	0,55
0,83	0,87	5,02	8,86	0,57
2,5	0,87	5,05	7,86	0,64
3,5	0,87	5,02	7,78	0,65
4,5	0,88	5,08	6,56	0,77
10	0,83	4,80	6,04	0,79
24	0,84	4,84	5,34	0,91
48	0,59	3,43	5,00	0,69

Ejemplo 5

El licor blanco oxidado se produjo por caustificación de 0,75 l de licor verde con 53 g de cal viva, al que se añadieron 1,5 g de MnO₂. Después de un tiempo de caustificación de 60 min a 95°C, se burbujó oxígeno en la mezcla caustificada a una tasa de 0,55 l/min durante 58 min. Después de la oxidación, el lodo de cal CaCO₃ resultante, con MnO₂ añadido, se separó del licor blanco oxidado. Las muestras de licor blanco clarificado se almacenaron posteriormente en un baño con termostato, mantenido a la temperatura deseada. A intervalos regulares de tiempo, se retiraron pequeñas muestras de licor para la determinación de la concentración de polisulfuro por espectrometría UV (PS_{UV}) y por gravimetría (PS_{GR}).

El Ejemplo 5 ilustra el incremento en la concentración PS_{UV}, medida a 285 ó 286 nm, y PS_{VIS}, medida a 416 nm, y de la relaciones PS_{UV}/PS_{GR} y PS_{VIS}/PS_{GR}, cuando se trata un licor blanco, oxidado recientemente, a 60°C durante un máximo de 20 horas.

Los datos en la tabla de este ejemplo, muestran que mediante el tratamiento con calor a 60°C durante 20 horas, la relación PS_{UV}/PS_{GR} o PS₂₈₅/PS_{GR} cambió de 0,44 a 0,60, y la relación PS_{VIS}/PS_{GR} o PS₄₁₆/PS_{GR} incrementó de 0,18 a 0,40, mientras que la concentración de polisulfuro por gravimetría sólo decreció de 8,4 g/l a 7,5 g/l. La concentración PS₄₁₆ en el licor oxidado se duplicó de 1,5 a 3,0 gpl (como azufre) durante las 20 horas de almacenamiento a 60°C. Como se puede observar en la Figura 1, tal incremento en la relación PS_{UV}/PS_{GR} o PS₂₈₅/PS_{GR} permitirá que el incremento de rendimiento de una concentración dada de polisulfuro aumente de cero a aproximadamente un tercio del potencial total de esa concentración.

TABLA 5
Estabilidad a 60°C

Muestra Tiempo (h)	Concentración de PS (UV) g/l	Concentración de PS (gravimetría) g/l	Concentración de PS (Vis 416) g/l	Relación UV 285/Grav	Relación Vis 416/Grav
0	8,4	3,7	1,5	0,44	0,18
1	8,3	3,8	1,6	0,46	0,19
3	8,1	3,8	1,8	0,47	0,22
16	7,9	4,3	2,7	0,54	0,34
20	7,5	4,5	3,0	0,60	0,40

Ejemplo 6

5 El Ejemplo 6 ilustra el cambio en la relación cuando el mismo licor se trata con calor a 80°C. A esta temperatura la activación del licor, medida por el cambio en la relación, es más rápida. En 16 horas, la relación incrementó hasta un útil 0,89.

10 Los datos en la tabla de este ejemplo muestran que mediante el tratamiento con calor a 80°C durante 20 horas, la relación PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{285}/PS_{GR} cambió de 0,44 a 0,93, y la relación PS_{VIS}/PS_{GR} y PS_{416}/PS_{GR} incrementó de 0,18 a 0,86, mientras que la concentración de polisulfuro por gravimetría decreció de 8,4 g/l a 4,6 g/l. Como se puede observar en la Figura 1, tal incremento en la relación PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{285}/PS_{GR} permitirá que el incremento de rendimiento de una concentración dada de polisulfuro aumente de cero a casi el potencial total de esa concentración.

TABLA 6

Estabilidad a 80°C

Muestra Tiempo (h)	Concentración de PS (UV) g/l	Concentración de PS (gravimetría) g/l	Concentración de PS (Vis 416) g/l	Relación UV 285/Grav	Relación Vis 416/Grav
0	8,4	3,7	1,5	0,44	0,18
1	7,7	3,8	1,9	0,49	0,25
3	6,6	4,0	2,6	0,60	0,39
16	4,8	4,3	3,9	0,89	0,81
20	4,6	4,3	4,0	0,93	0,86

Ejemplo 7

40 El ejemplo 7 ilustra el cambio en la relación cuando un licor similar se calienta a 70°C. A esta temperatura, la activación del licor, medida por el cambio en la relación, es menos rápida que a 80°C, pero más rápida que a 60°C. En 20 horas, la relación PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{285}/PS_{GR} cambió hasta un útil 0,72, y la relación PS_{VIS}/PS_{GR} y PS_{416}/PS_{GR} incrementó de 0,21 a 0,57. A lo largo de las 20 horas de tratamiento con calor a 70°C, la concentración PS_{416} aumentó a más del doble, de 1,8 a 3,8 (como azufre).

TABLA 7

Estabilidad a 70°C

Muestra Tiempo (h)	Concentración de PS (UV) g/l	Concentración de PS (gravimetría) g/l	Concentración de PS (Vis 416) g/l	Relación UV 285/Grav	Relación Vis 416/Grav
0	8,5	4,0	1,8	0,47	0,21
1	8,7	4,0	1,8	0,46	0,21
3	8,5	4,1	2,2	0,48	0,26
5	8,0	4,2	2,3	0,52	0,29
16	6,6	4,7	3,5	0,71	0,53
20	6,7	4,8	3,8	0,72	0,57

ES 2 287 253 T3

Ejemplo 8

El ejemplo 8 ilustra el cambio en la relación cuando el mismo licor se trata por calor a 90°C. A esta temperatura, la activación del licor, medida por el cambio en la relación, es muy rápida. En 5 horas, la relación PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{285}/PS_{GR} cambió hasta un útil 0,84, y la relación PS_{VIS}/PS_{GR} y PS_{416}/PS_{GR} incrementó de 0,21 a 0,74, mientras que la concentración de polisulfuro por gravimetría decreció de 8,5 g/l a 4,3 g/l. Tiempos más largos a esta temperatura resultaron en concentraciones PS_{GR} , PS_{UV} y PS_{VIS} más bajas con sólo una pequeña ganancia en las relaciones.

TABLA 8

Estabilidad a 90°C

Muestra Tiempo (h)	Concentración de PS (UV) g/l	Concentración de PS (gravimetría) g/l	Concentración de PS (Vis 416) g/l	Relación UV 285/Grav	Relación Vis 416/Grav
0	8,5	4,0	1,8	0,47	0,21
1	6,9	3,7	2,2	0,53	0,31
3	4,8	3,6	2,9	0,74	0,61
5	4,3	3,6	3,2	0,84	0,74
16	3,8	3,3	3,1	0,86	0,80
20	3,6	3,3	3,1	0,91	0,84

Ejemplo 9

Licor blanco, triturado, no clarificado que contenía 100 g/l de lodo de cal, se oxidó con aire, en presencia de 2,0 g/l de MnO_2 , durante 60 minutos a 85-90°C, se enfrió rápidamente a temperatura ambiente (20°C), utilizando un baño de agua, y se filtró para eliminar el lodo de cal y dar lugar a un licor blanco oxidado clarificado. Una porción del licor blanco oxidado se trató a 70°C durante 20 horas. Otra porción se almacenó a temperatura ambiente (20°C) durante 20 horas. Se determinó que las concentraciones de polisulfuro en estos dos licores blancos oxidados eran, por gravimetría, $PS_{GR} = 6,4$ g/l y 7,7 g/l, respectivamente, y por UV, $PS_{UV} = 5,1$ g/l y 3,8 g/l, respectivamente. La relación PS_{UV}/PS_{GR} del licor blanco oxidado tratado a 70°C durante 20 horas (LBO-70°C) fue de 0,80 y la relación PS_{UV}/PS_{GR} del licor blanco oxidado almacenado a 20°C durante 20 horas (LBO-20°C) fue de 0,49. Posteriormente, se utilizaron las mismas cantidades de estos dos licores blancos oxidados para la generación de pulpa a partir de astillas de madera blanda mezclada (50/50 abeto negro y pino), en un micro-fermentador, utilizando 50 g (peso por OD) de las astillas de madera en cada una de las cuatro bombas de laboratorio de acero inoxidable. También, se llevó a cabo un control de cocción de Kraft utilizando el licor blanco (LB). La relación de licor respecto de la madera y la temperatura máxima de cocción fueron de 4,5 a 1 y 170°C, respectivamente. Las cargas PS_{GR} fueron del 1,3 y del 1,5% (sobre la madera) para la cocción que utilizó LBO-70°C y la cocción que utilizó LBO-20°C, respectivamente. Cada bomba se coció hasta un cierto factor H. Tras completar cada cocción, se lavaron bien las pulpas de cada bomba y se analizaron mediante una placa de ensayo plana de laboratorio (ranura de 0,2 mm ó 0,008"). Los rendimientos de las pulpas analizadas se midieron pesando las pulpas analizadas secadas en el horno, y determinando los números de permanganato de acuerdo a PAPTAC, Standard G. 17H. La Figura 3 muestra que el PS cocido utilizando el licor blanco oxidado tratado con calor (LBO-70°C), a una relación $PS_{UV}/PS_{GR} = 0,80$, da una ganancia de rendimiento mayor, sobre el control Kraft, que el cocido utilizando el licor blanco oxidado sin el tratamiento con calor (LBO-20°C), a una relación $PS_{UV}/PS_{GR} = 0,49$.

Ejemplo 10

Licor blanco, triturado, no clarificado que contenía 100 g/l de lodo de cal, se oxidó con aire, en presencia de 2,0 g/l de MnO_2 , durante 60 minutos a 85-90°C, se enfrió rápidamente a temperatura ambiente (20°C), utilizando un baño de agua, y se filtró para eliminar el lodo de cal y dar lugar a un licor blanco oxidado clarificado. Una porción del licor blanco oxidado se trató a 70°C durante 20 horas. Otra porción se almacenó a temperatura ambiente (20°C) durante 20 horas. Se determinó que las concentraciones de polisulfuro en estos dos licores blancos oxidados eran, por gravimetría, $PS_{GR} = 6,0$ g/l y 7,6 g/l, respectivamente. Posteriormente, se utilizaron las mismas cantidades de estos dos licores blancos oxidados para la generación de pulpa a partir de astillas de arce, en un micro-fermentador, utilizando 50g (peso por OD) de las astillas de madera en cada una de las cuatro bombas de laboratorio de acero inoxidable. También, se llevó a cabo un control de cocción de Kraft utilizando el licor blanco (LB). La relación de

ES 2 287 253 T3

licor respecto de la madera y la temperatura máxima de cocción fueron de 4,0 a 1 y 165°C, respectivamente. Las cargas PS_{GR} fueron del 1,1 y del 1,4% (sobre la madera) para la cocción que utilizó LBO-70°C y la cocción que utilizó LBO-20°C, respectivamente. Cada bomba se coció hasta un cierto factor H. Tras completar cada cocción, se lavaron bien las pulpas de cada bomba y se analizaron mediante una placa de ensayo plana de laboratorio (ranura de 0,2 mm ó 0,008"). Los rendimientos de las pulpas analizadas se midieron pesando las pulpas analizadas secadas en el horno, y determinando los números de permanganato de acuerdo a PAPTAC, Standard G. 17H. La Figura 4 muestra que el PS cocido utilizando el licor blanco oxidado tratado con calor (LBO-70°C) genera, de nuevo, una ganancia de rendimiento mayor, sobre el control Kraft, que el cocido utilizando el licor blanco oxidado sin el tratamiento con calor (LBO-20°C).

Ejemplo 11

Este ejemplo resume el tiempo de almacenamiento óptimo que se necesita para maximizar el contenido PS_{UV} de un licor polisulfuro generado mediante la oxidación de licor blanco. La concentración de polisulfuro activo (PS_{416}) en un tiempo de almacenamiento dado, se describe mediante una curva que aumenta con el tiempo. La temperatura a la que cada licor se mantiene en almacenamiento se describe mediante una curva que decrece con el tiempo. A la temperatura más baja evaluada (60°C), se necesita un tiempo de almacenamiento de 60 horas para producir 6 g/l de polisulfuro activo a partir de un licor que tiene inicialmente una concentración PS_{GR} de 8,5 g/l. A la temperatura más alta evaluada (103°C), se necesita un tiempo de almacenamiento de 2 horas para producir 2,3 g/l de polisulfuro activo a partir del mismo licor.

Ejemplo 12

En este ejemplo, el licor polisulfuro se generó con MnO_2 sin lodo de cal. Se preparó un licor blanco sintético a partir de hidróxido sódico y sulfuro sódico. Una muestra (750 ml) de este licor blanco se oxidó utilizando aire, a 450 ml/min, con 0,4 gramos de un MnO_2 de grado comercial (0,53 g/l de MnO_2). La composición de licor blanco sintético y el licor producto oxidado se ilustran en la Tabla 9. La Tabla 10 muestra que el tratamiento, con calor a 77°C durante 16,5 horas, de este tipo de licor oxidado, es eficaz incrementando la relación PS_{UV}/PS_{GR} de 0,46 a 0,97 e incrementando la concentración PS_{416} en el licor oxidado de 1,4 a 3,3 gpl (como azufre).

TABLA 9

Composición de licores utilizadas en este ejemplo

	Licor Blanco Sintético	Oxidación de 60 minutos
Na_2S , g/l como S	18,11	11,16
PS, g/l como S	0,24	7,14
% Selectividad	ND	99

TABLA 10

Efecto del tratamiento termal (almacenamiento a 77°C durante 16,5 horas) con un licor polisulfuro generado con MnO_2 en ausencia de lodo de cal

	PS, g/l S 285 nm	PS, g/l S 416 nm	PS, g/l S Gravimetría	Relación UV 285/grav
Antes del tratamiento termal	3,3	1,4	7,14	0,46
Después del tratamiento termal	3,6	3,3	3,65	0,97

Ejemplo 13

En este ejemplo, se generó un licor polisulfuro con carbono activado, protegido contra la humedad, como catalizador. La protección contra la humedad se realizó mediante la pulverización de un lubricante de película seca (marca comercial TFE in Freon) sobre el carbono activado (maya de 50-200 de Fisher Scientific Co. Ltd.). La pasta resultante se secó en una campana extractora de humos bajo un flujo de nitrógeno.

La Tabla 11 muestra que el tratamiento con calor a 65°C, o el envejecimiento a 25°C, por encima de 60 horas, de este tipo de licor oxidado, incrementa el polisulfuro activo de 2,15 g/l a 4,55-5,68 g/l.

La oxidación se realizó a temperatura ambiente por la adición de 5 g de carbono, protegido contra la humedad, a aproximadamente 300 ml de licor blanco artificial, calentado previamente a 85°C, en un vaso de precipitados de 500 ml. La oxidación se realizó, durante aproximadamente 15 h, permitiendo la difusión de aire a través del carbono que flotaba en el licor blanco. Las muestras de licor oxidado se analizaron por gravimetría y por espectrofotometría UV, justo después de su producción (fresco) y se almacenó posteriormente durante 60 h a 25°C. Otra alícuota del licor fresco oxidado se almacenó también a 65°C durante 60h y se analizó otra vez, posteriormente.

El efecto del envejecimiento del licor en la modificación de las concentraciones de polisulfuros: activo (PS^{act}), inactivo (PS^{inact}) y total (PS^{tot}), se presentan en la Tabla 11.

TABLA 11

Efecto del tratamiento termal con un licor polisulfuro generado utilizando carbono activado, protegido contra la humedad, como catalizador

Licor tipo MOXY	Concentraciones PS (g/l, como S)		
	PS^{act}	PS^{inact}	PS^{tot}
Fresco	2,15	10,39	12,54
Envejecido durante 60h a 25°C	4,55	3,07	7,62
Envejecido durante 60h a 65°C	5,68	3,58	9,20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de exposición de un licor blanco oxidado a una temperatura efectiva para incrementar la concentración de PS_{UV} , medida a 285 ó 286 nm, o PS_{VIS} , medida a 416 nm, y las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} de polisulfuro en el licor blanco oxidado,
caracterizado porque el licor se expone a una temperatura de 20°C a 95°C durante un tiempo de 1 a 72 horas.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho licor blanco oxidado se mantiene a una temperatura de 50°C a 90°C, durante 1 a 48 horas.
3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque dicho licor blanco oxidado se mantiene a una temperatura de 50°C a 90°C, durante 4 a 48 horas.
4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque dicho procedimiento comprende las etapas de calentamiento o enfriamiento, si es necesario, y almacenamiento posterior de dicho licor blanco oxidado a una temperatura entre 20°C y 95°C, durante un tiempo de 1 a 72 horas.
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el licor blanco oxidado se produce por oxidación de un licor blanco con un gas que contiene oxígeno en presencia de lodo de cal, dióxido de manganeso o ambos.
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el licor se expone durante un tiempo de 6 a 30 horas.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el licor se expone durante un tiempo de 12 a 24 horas.
8. Un procedimiento para incrementar el rendimiento de pulpa en la generación de pulpa de Kraft con un licor blanco que contiene polisulfuro, que comprende:
 - i) oxidación de un licor blanco para producir un licor blanco oxidado que contiene polisulfuro,
 - ii) calentamiento o enfriamiento, si es necesario, y almacenamiento posterior de dicho licor blanco oxidado según el procedimiento de la reivindicación 4, y en una etapa posterior:
 - iii) delignificación de la pulpa con el licor blanco oxidado de la etapa ii).
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque dicha oxidación en la etapa i) se lleva a cabo con un gas que contiene oxígeno en presencia de carbono activado como catalizador.
10. Un procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el licor blanco se oxida en la etapa i) con un gas que contiene oxígeno en presencia de lodo de cal, dióxido de manganeso o ambos.
11. Un procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque dicha oxidación en la etapa i) es en presencia de lodo de cal y de una cantidad catalítica de dióxido de manganeso, y que incluye una etapa de:
separación de dicho licor blanco oxidado producido en la etapa i) de dichos lodo de cal y dióxido de manganeso antes del mencionado calentamiento o enfriamiento, si es necesario, y almacenamiento en la etapa ii).
12. Un procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el procedimiento comprende, antes de la etapa i):
caustificación de un licor verde con cal en presencia de dióxido de manganeso para producir dicho licor blanco y lodo de cal que contiene dicho dióxido de manganeso.
13. Un procedimiento según las reivindicaciones 8 a 12, **caracterizado** porque en la etapa ii) el licor se calienta o enfría, si es necesario, y posteriormente se almacena durante un tiempo de 6 a 30 horas.
14. Un procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque en la etapa ii) el licor se calienta o enfría, si es necesario, y posteriormente se almacena durante un tiempo de 12 a 24 horas.
15. Un procedimiento para producir un licor blanco oxidado que contiene polisulfuro que comprende:
 - i) oxidación de un licor blanco para producir un licor blanco oxidado que contiene polisulfuro y que tiene una primera concentración PS_{UV} , medida a 285 ó 286 nm, o concentración PS_{VIS} , medida a 416 nm, o las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} , y

ES 2 287 253 T3

ii) calentamiento o enfriamiento, si es necesario, y almacenamiento posterior de licor blanco oxidado para producir un licor blanco oxidado que tiene una segunda concentración PS_{UV} , medida a 285 ó 286 nm, o concentración PS_{VIS} , medida a 416 nm, o las relaciones PS_{UV}/PS_{GR} o PS_{VIS}/PS_{GR} , en el que dicha segunda concentración o relación es mayor que dicha primera concentración o relación,

la etapa ii) comprende adicionalmente calentamiento o enfriamiento, si es necesario, y almacenamiento posterior de dicho licor blanco oxidado, según el procedimiento de la reivindicación 4.

16. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque dicha oxidación en la etapa i) se lleva a cabo con un gas que contiene oxígeno en presencia de carbono activado como catalizador.

17. Un procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado** porque el licor blanco se oxida en la etapa i) con un gas que contiene oxígeno en presencia de lodo de cal, dióxido de manganeso o ambos.

18. Un procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado** porque el procedimiento comprende la etapa, anterior a la etapa i):

caustificación de un licor verde con cal en presencia de dióxido de manganeso para producir dicho licor blanco y lodo de cal que contiene dicho dióxido de manganeso.

19. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, **caracterizado** porque en la etapa ii) el licor se calienta o enfría, si es necesario, y posteriormente se almacena durante un tiempo de 6 a 30 horas.

20. Un procedimiento según la reivindicación 19, **caracterizado** porque en la etapa ii) el licor se calienta o enfría, si es necesario, y posteriormente se almacena durante un tiempo de 12 a 24 horas.

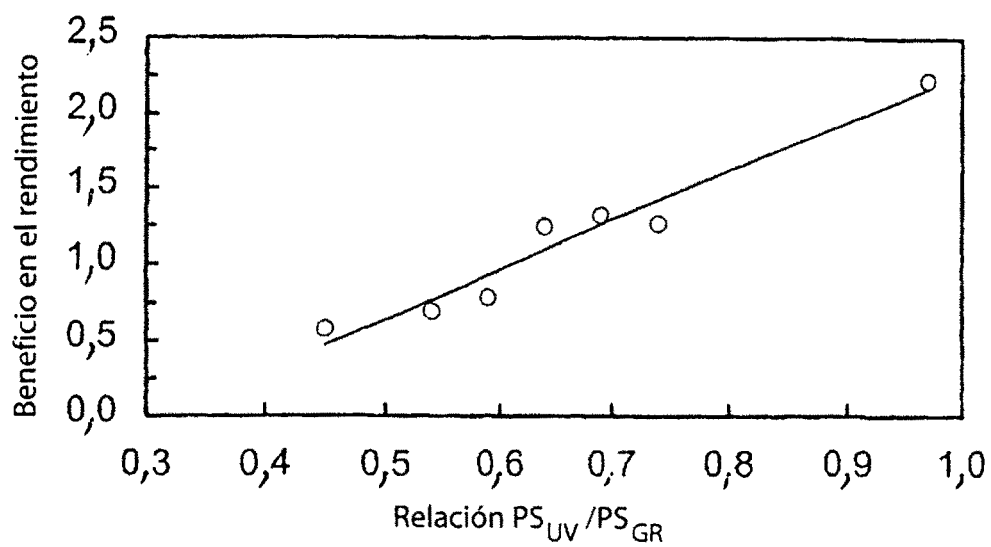


Fig. 1

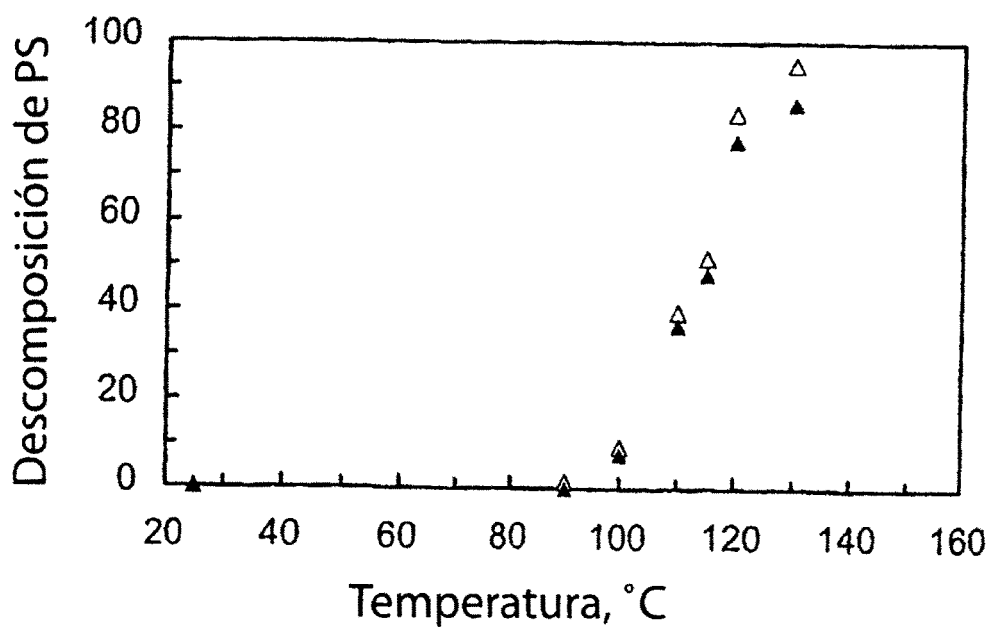


Fig. 2

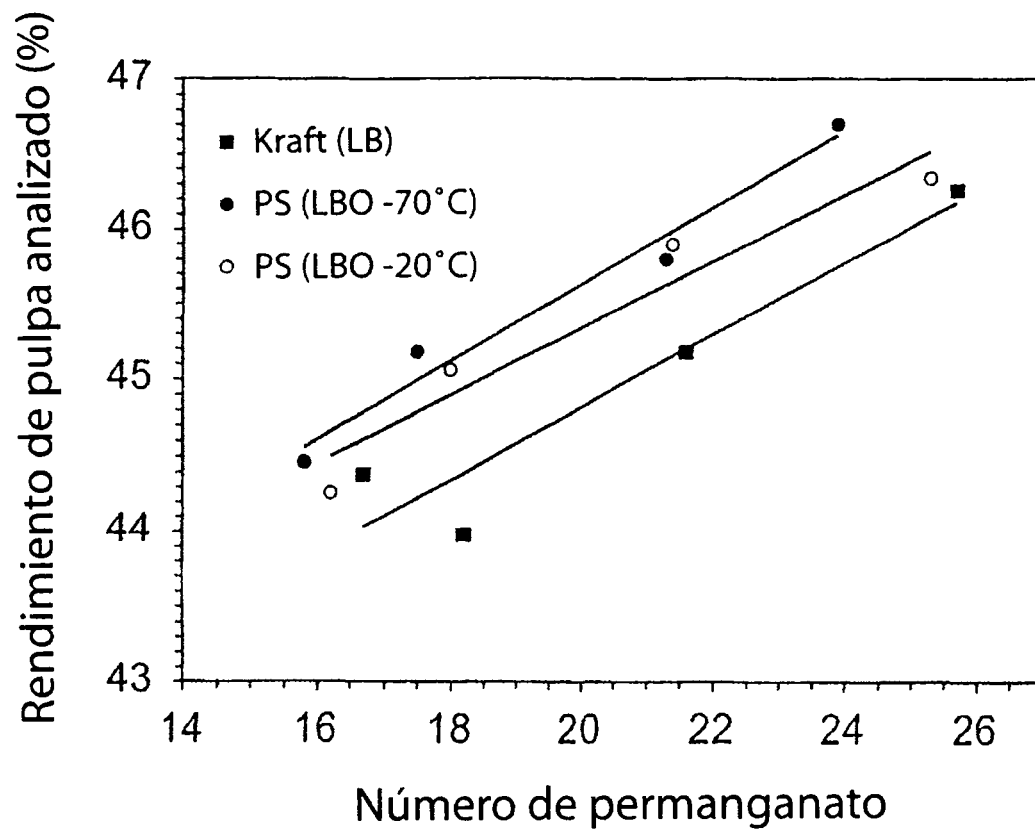


Fig. 3

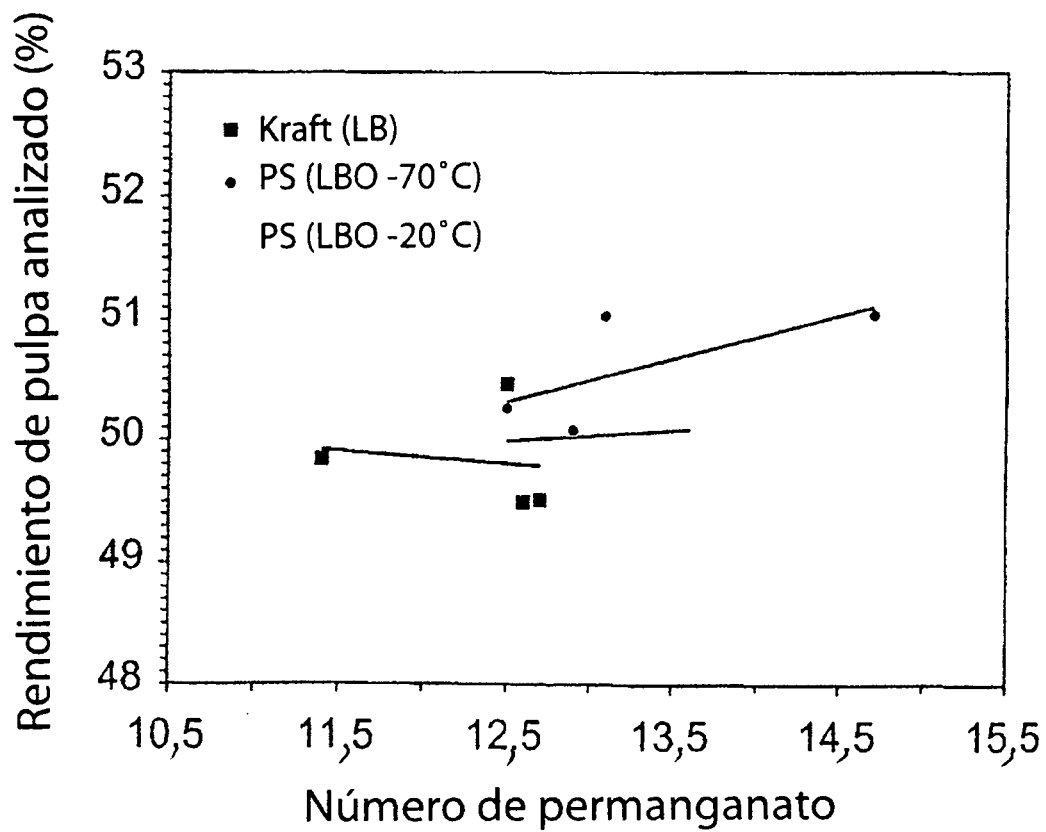


Fig. 4