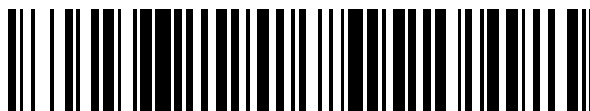


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 110**

51 Int. Cl.:

D21C 11/04 (2006.01)

A21C 11/00 (2006.01)

D21C 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2012** **PCT/SE2012/050907**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2013** **WO13036190**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2012** **E 12830388 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019** **EP 2753750**

54 Título: **Proceso para tratar el licor negro de madera dura y el licor negro de madera dura tratado de acuerdo con el proceso**

30 Prioridad:

05.09.2011 SE 1150800

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

30.10.2019

73 Titular/es:

STORA ENSO OYJ (100.0%)
Kanavaranta 1
00101 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

NÄSMAN, MATS y
BJÖRK, MARIA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 729 110 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para tratar el licor negro de madera dura y el licor negro de madera dura tratado de acuerdo con el proceso

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para tratar un licor negro de madera dura con el fin de evitar el ensuciamiento no deseado. La presente invención también se refiere a un licor negro de madera dura tratado de acuerdo con la invención.

10

Antecedentes

En la industria de fabricación de papel, las astillas de madera se tratan en un sistema de digestor para separar las fibras de celulosa y eliminar las cantidades deseadas de lignina, etc., que une las fibras en el estado natural de la madera, para la producción de pulpa de papel. La digestión de astillas de madera usando un licor alcalino es una práctica común en la industria. En este proceso, comúnmente se introducen astillas de madera y un licor de digestión alcalina en un digestor. Después del proceso de digestión, la pulpa producida y el licor negro de digestión se separan para ser tratados de forma separada. El licor negro de la digestión en este punto se retira del digestor y luego se trata más para recuperar componentes utilizables y/o para hacer uso de la energía del licor, preferiblemente quemándolo en una caldera de recuperación.

20

El licor negro se evapora a un mayor contenido de materia seca en una planta de evaporación de múltiples etapas para aumentar la eficiencia de los pasos de recuperación posteriores. Un problema común en las plantas de evaporación es el ensuciamiento de las superficies de transferencia de calor que disminuye la eficiencia de la transferencia de calor. Esto conduce a la pérdida de productividad y mayores costes de operación. Para que las plantas de evaporación funcionen satisfactoriamente, las superficies de calor deben limpiarse periódicamente.

25

Se ha demostrado que el carbonato de calcio es un componente clave del ensuciamiento en las superficies de la planta de evaporación. Se ha demostrado que la tendencia al ensuciamiento del calcio en la cocción y/o el licor negro disminuye drásticamente después de que el licor se ha calentado a temperaturas de cocción completas típicas o cerca de ellas. Esta acción se denomina, en ocasiones, en la técnica, la desactivación del calcio por tratamiento térmico. Un ejemplo de dicha desactivación del calcio se describe en el documento EP 0313730 A1, que describe el calentamiento del licor de cocción con alto contenido de calcio a una temperatura de cocción máxima o casi, manteniéndola a esta temperatura en un recipiente durante un período de tiempo, generalmente más de diez minutos, y regresando El licor tratado térmicamente, con calcio "desactivado", a un sistema de digestor. Debido a que se forman incrustaciones en las superficies de este "recipiente de sacrificio", generalmente se necesitan al menos dos recipientes para mantener la operación continua de la desactivación del calcio, con al menos un recipiente en línea y un recipiente limpio. Esta tecnología es probablemente efectiva, pero requiere capital adicional y costes operativos, y por lo tanto no se practica ampliamente en la industria.

40

Otro ejemplo de tratamiento de un licor negro para inhibir el ensuciamiento se describe en el documento US 6,090,240 que describe el tratamiento térmico de un licor negro a una temperatura de 110-145°C durante un período de 1-20 minutos para reducir la cantidad de calcio en el licor precipitando el calcio del licor. En esta patente se trata el licor negro procedente de la digestión de madera blanda. El documento WO0011263 también describe el tratamiento del licor negro a una temperatura de 125-145°C para precipitar los iones de calcio y reducir los problemas de ensuciamiento.

45

Además, el tratamiento de un licor negro se describe en Frederick et. al., "Preventing Calcium Carbonate Scaling in Black Liquor Evaporators", Parte 2 de 2, Southern Pulp and Paper Manufacturer/Sep. 1979, páginas 22-29. El tratamiento se realiza a 151°C.

50

El mercado y el uso de la pulpa de madera dura están aumentando debido a su eficiencia de costes superior y disponibilidad en muchos países. Como consecuencia, la producción de licores negros de madera dura también está aumentando y, por lo tanto, también la necesidad de recuperar los componentes y la energía de estos licores de una manera eficiente. Un problema con la recuperación de los licores negros de la madera dura es el alto contenido de calcio en algunas especies de madera dura que resulta en un alto contenido de calcio en el licor negro que resulta en un aumento de suciedad en la planta de evaporación. Además, el tratamiento térmico habitual a temperaturas de 110-145°C, como se describe en la técnica anterior, no reduce la cantidad de suciedad cuando se tratan los licores de madera dura. Además, la digestión de la pulpa de madera dura se realiza normalmente a temperaturas de cocción más bajas en comparación con la digestión de la pulpa de madera blanda. Como resultado de la menor temperatura de cocción, la cantidad de calcio disuelto en el licor negro permanece alta. Durante la digestión de la pulpa de madera blanda, la mayor parte del calcio se desactivará y, por lo tanto, se reducirá la cantidad de calcio soluble en el licor negro. Las temperaturas de cocción durante la digestión de la pulpa de madera dura se mantienen bajas debido a las altas temperaturas de cocción, por ejemplo. Las temperaturas superiores a 155°C, disminuirán el rendimiento durante la cocción.

65

Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso mejorado para el tratamiento de licores negros de madera dura para reducir los problemas con el ensuciamiento de los compuestos de calcio, como el carbonato de calcio.

Resumen de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para reducir los problemas de ensuciamiento durante la evaporación de los licores negros de madera dura.

Este objeto, así como otros objetos y ventajas, se logran mediante el proceso de acuerdo con la reivindicación 1. La presente invención se refiere a un proceso para tratar un licor negro de madera dura a partir de la fabricación de pulpa de madera dura para precipitar los iones de calcio presentes en el licor en el que el proceso comprende las etapas de; proporcionar un licor negro de madera dura a partir de la fabricación de pulpa de madera dura y tratar al menos una parte de dicho licor a una temperatura superior a 165-185°C en la que precipitarán los iones de calcio presentes en el licor negro. Con el fin de inhibir el ensuciamiento de los componentes de calcio, como el carbonato de calcio, en superficies no deseadas, como el calentamiento de superficies de transferencia en recipientes de evaporación, cuando se recuperan licores de madera dura, se ha encontrado que el tratamiento a temperaturas superiores a 165-185°C precipitará los iones de calcio en el licor de una manera fácil y muy eficiente, haciendo posible controlar dónde se produce la precipitación y evitar así el ensuciamiento no deseado, por ejemplo En superficies de calentamiento en recipientes de evaporación.

La madera dura utilizada para la fabricación de pulpa es preferiblemente eucalipto, es decir, el licor negro es, por lo tanto, un licor negro de eucalipto. Se ha encontrado que el licor negro de eucalipto comprende una gran cantidad de iones de calcio libres, principalmente debido a la baja temperatura de cocción, pero algunas especies de eucalipto también comprenden una mayor cantidad de calcio. En consecuencia, se incrementa el problema con el ensuciamiento no deseado. Al tratar un licor de eucalipto negro a temperaturas superiores a 165-185°C, se encontró que los iones de calcio precipitaron y, por lo tanto, es posible controlar la ubicación de la precipitación y, por lo tanto, prevenir o incluso eliminar las incrustaciones en las superficies no deseadas. La madera dura es, además, preferiblemente una madera a base de plantaciones.

La temperatura durante el tratamiento es preferiblemente entre 165-185°C, y más preferiblemente entre 170-180°C. Las temperaturas demasiado bajas no precipitarán el calcio de manera satisfactoria y las temperaturas demasiado altas demandan mucha energía y, por lo tanto, no son rentables.

El tratamiento dura preferiblemente menos de 60 minutos, preferiblemente por debajo de 40 minutos. El tiempo necesario depende del licor negro que se está tratando y de la temperatura utilizada.

La temperatura se aumenta preferiblemente por contacto directo con un medio de calentamiento, preferiblemente vapor o vaporizado. El vapor o vaporizado adecuado puede ser vapor fresco de baja presión, vapor fresco de media presión, vapor fresco de alta presión o vaporizado secundario de la primera etapa de evaporación.

El tratamiento se realiza preferiblemente en un recipiente de retención, por ejemplo, un recipiente separado, una parte inferior de un recipiente evaporador o una sección separada en un recipiente de evaporación. Con esta disposición no habrá riesgo de ensuciamiento de las superficies de calor en el recipiente de evaporación. El medio de calentamiento puede agregarse antes del recipiente de retención, por ejemplo, a un condensador separado ubicado antes del recipiente de retención o inyectado en una tubería ubicada antes del recipiente de retención. También es posible agregar el medio de calentamiento directamente en el recipiente de retención.

Se prefiere tratar el 20-100% del licor negro proporcionado a una temperatura superior a 165-185°C. Puede no ser necesario tratar toda la corriente de licor negro a temperaturas elevadas de acuerdo con la invención. En algunos casos, podría ser suficiente tratar una parte más pequeña del licor negro y aun así ser capaz de reducir las tendencias de ensuciamiento.

El contenido seco del licor negro a tratar está preferiblemente entre 30-45%.

Descripción detallada de la invención

Durante la recuperación de licor negro de la fabricación de pulpa de madera dura, por ejemplo, la digestión de astillas de madera dura, existe un problema con el ensuciamiento no deseado en las superficies de los recipientes de recuperación, por ejemplo, superficies de transferencia de calor de los recipientes de evaporación. Cuando el líquido negro de madera dura se trató de acuerdo con la técnica anterior, por ejemplo, a una temperatura aumentada por debajo de 145°C, no se produjo precipitación de iones de calcio, es decir, el calcio todavía estaba en forma disuelta. Se ha encontrado ahora que es posible precipitar los iones de calcio del licor negro de la madera dura tratando el licor a temperaturas más altas, es decir, a temperaturas superiores a 165-185°C.

La pulpa de madera dura es preferiblemente pulpa kraft de madera dura. Sin embargo, también se pueden usar otras pulpas, tales como pulpas de procesos de pulpa sin azufre.

Puede que no sea necesario tratar térmicamente todo el flujo de licor negro del proceso de pulpa de la pulpa de madera dura. Puede ser suficiente tratar solo una parte del licor negro y aun así ser capaz de reducir las tendencias de ensuciamiento. Se prefiere tratar 20-100%, más preferiblemente entre 30-90% del licor negro retirado del proceso de fabricación de pulpa. En algunos casos, es necesario tratar toda la corriente, es decir, el 100% del licor negro, a temperaturas superiores a 165-185°C.

También se ha demostrado que el licor negro de madera dura que se está tratando de acuerdo con el proceso de la invención tendrá una viscosidad reducida en un contenido seco dado en comparación con los licores negros de madera dura que no se tratan a temperaturas superiores a 160°C. Esto es ventajoso ya que se facilita cualquier tratamiento posterior del licor, por ejemplo, bombeo del licor etc. El tratamiento de líquidos con alta viscosidad es siempre más difícil por lo que siempre hay un deseo de reducir la viscosidad.

La madera dura utilizada para la fabricación de pulpa de madera dura es preferiblemente eucalipto. Se ha demostrado que los licores negros de eucalipto comprenden grandes cantidades de iones de calcio. Se encontró que las temperaturas superiores a 160°C son necesarias para que los iones de calcio libres precipiten. Sin embargo, el licor negro de la digestión de otras especies de madera dura como abedul, álamo temblón, acacia o álamo también se puede tratar de acuerdo con el proceso de la invención.

La temperatura durante el tratamiento se incrementa entre 165-185°C, más preferiblemente entre 170-180°C. No se ha encontrado que las temperaturas inferiores o a 150°C puedan precipitar cualquier ion calcio libre en un licor de madera dura de manera satisfactoria. Temperaturas demasiado altas, por ejemplo, las temperaturas por encima de 190°C tampoco son favorables, ya que requieren mucha energía para calentar demasiado el licor y, por lo tanto, no son rentables. Se prefiere que se use vapor o vaporizado o una mezcla de estos para aumentar la temperatura del licor. Dependiendo de la temperatura del licor antes del tratamiento y de la temperatura necesaria para precipitar los iones de calcio del licor a tratar, se puede utilizar vapor con presión diferente. Sin embargo, si es suficiente usar vapor a baja presión, es la opción más eficiente energéticamente, sin embargo, dado que las temperaturas necesarias son relativamente altas, lo más probable es que sea necesario usar vapor a presión media o alta. El vapor o vaporizado adecuado puede ser vapor fresco de baja presión, vapor fresco de media presión, vapor fresco de alta presión o vaporizado secundario de la primera etapa de evaporación.

Es preferible reducir la temperatura del licor negro después del tratamiento mediante evaporación instantánea en uno o varios pasos. La evaporación instantánea generará vapor que puede reutilizarse y, por lo tanto, minimizar el consumo total de energía. Otra opción para reducir la temperatura del licor negro después del tratamiento es por enfriamiento. El enfriamiento generará agua caliente que podría ser de interés, por ejemplo, para un molino que produce calefacción distinta.

Se prefiere mantener el tiempo de tratamiento lo más corto posible. Se ha demostrado que un tiempo de menos de 60 minutos es suficiente para precipitar los iones de calcio en forma de compuestos de calcio, tales como carbonato de calcio, del licor. Se prefiere que el tiempo de tratamiento sea inferior a 40 minutos, preferiblemente entre 5-30 minutos. El tratamiento también puede durar menos de aproximadamente dos horas.

Se prefiere que el tratamiento se realice en un recipiente de retención, por ejemplo, un recipiente separado, una parte inferior de un recipiente evaporador, una sección separada en un recipiente de evaporación o en un condensador separado ubicado antes del recipiente de retención. El recipiente de retención no comprende ninguna superficie de transferencia de calor en la que el calcio precipitado pueda provocar ensuciamiento. El tratamiento se realiza normalmente antes del segundo o tercer efecto en una planta de evaporación a contracorriente de siete etapas. El propósito de la presente invención es asegurarse de que la precipitación de calcio no tenga lugar en, por ejemplo, las superficies de transferencia de calor de un recipiente de evaporación, es decir, para controlar la precipitación con el fin de evitar ensuciamiento no deseado.

El calcio precipitará predominantemente en forma de carbonato de calcio. Una vez que los iones de calcio se han precipitado, ya no están causando ningún problema con el ensuciamiento y el calcio precipitado continuará junto con el licor para un tratamiento adicional en la planta de evaporación.

El contenido seco del licor negro de madera dura que se va a tratar se elige de modo que no sea demasiado alto, ya que el carbonato de calcio precipitará a un mayor contenido de sólidos secos. Si el contenido seco se incrementa por encima del límite de la precipitación de carbonato de calcio no es posible controlar dónde ocurre la precipitación. El tratamiento del licor negro de madera dura con un contenido seco demasiado bajo no es económicamente beneficioso, ya que requiere más energía para calentar el licor a las temperaturas requeridas. Puede preferirse que el licor negro de madera dura a tratar de acuerdo con la invención tenga un contenido seco de 30-45%.

Se puede esperar que el proceso de desactivación según lo establecido anteriormente (y también reflejado en la reivindicación 1) pueda ser diferente dependiendo de la materia prima diferente utilizada en el proceso de fabricación de pulpa ya que la materia prima puede ser diferente en su composición química. La temperatura de tratamiento requerida del licor negro debe exceder la temperatura de cocción del diseño, pero no debe ser demasiado alta para

afectar negativamente el balance de energía del molino. El intervalo de temperatura de tratamiento de licor adecuado de acuerdo con esta invención es como se establece por encima de 165-185°C. En las pruebas de la parte de ejemplo a continuación, se usó eucalipto como materia prima, pero se espera que se logren resultados similares con otras maderas duras, por ejemplo, álamo, álamo, acacia y abedul.

Las características preferidas de cada aspecto de la invención son como para cada uno de los otros aspectos mutatis mutandis. Los documentos de la técnica anterior mencionados en este documento están incorporados en la máxima medida permitida por la ley. La invención se describe con más detalle en los siguientes ejemplos que no limitan el alcance de la invención de ninguna manera. Las realizaciones de la presente invención se describen como se mencionan con más detalle con la ayuda de ejemplos de realizaciones cuyo único propósito es ilustrar la invención y de ninguna manera pretenden limitar su alcance.

Ejemplo 1

El licor negro del proceso de cocción de eucalyptus kraft se evaporó a un contenido de sólidos secos del 34.5% y se trató a temperaturas de 140°C, 170°C y 180°C durante un período de 30 minutos.

La Tabla 1 a continuación muestra los resultados de la medición del calcio soluble en el licor negro después del tratamiento térmico de acuerdo con la invención.

El contenido de calcio se midió con espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

Tabla 1: Comparación de calcio soluble en licor negro no tratado como referencia y calcio soluble en licores negros tratados durante 30 minutos a diferentes temperaturas.

	Contenido de calcio soluble (mg/kg de sólidos secos)
Licor negro no tratado (ref)	960
Licor negro tratado 30 minutos a 140°C	940
Licor negro tratado 30 minutos a 170°C	800
Licor negro tratado 30 minutos a 180°C	460

Se puede ver en la Tabla 1, la cantidad de calcio soluble se reduce considerablemente después de un tratamiento a 180°C durante un período de 30 minutos. También se puede ver en la Tabla 1 que la cantidad de calcio soluble no se ve afectada después del tratamiento a 140°C durante un período de 30 minutos y que el tratamiento a 170°C puede reducir la cantidad de calcio soluble.

Ejemplo 2

El licor negro del proceso de cocción de eucalyptus kraft se evaporó a un contenido de sólidos secos del 34.5% y se trató a 180°C durante períodos de 5, 10, 20 y 30 minutos.

La Tabla 2 a continuación muestra los resultados de la medición del calcio soluble en el licor negro después del tratamiento térmico de acuerdo con la invención.

El contenido de calcio se midió con espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

Tabla 2: Comparación de calcio soluble en licor negro no tratado como referencia y calcio soluble en licor negro tratado a 180°C durante diferentes períodos de tiempo.

	Contenido de calcio soluble (mg/kg de sólidos secos)
Licor negro no tratado (ref)	960
Licor negro tratado 5 minutos a 180°C	700
Licor negro tratado 10 minutos a 180°C	660
Licor negro tratado 20 minutos a 180°C	440
Licor negro tratado 30 minutos a 180°C	460

Como se puede ver en la Tabla 2, la cantidad de calcio soluble se reduce después de un tratamiento a 180°C. El tiempo de tratamiento efectivo se está nivelando después de 20 minutos, es decir, no es necesario tratar este licor de eucalipto negro durante más de 20 minutos.

Ejemplo 3

Los licores negros en el ejemplo 3 se basaron en eucaliptos en donde los resultados se reflejan en las tablas 3 y 4. La Tabla 3 muestra el efecto del tratamiento térmico a 150°C. La Tabla 4 muestra que el tratamiento a 180°C durante 2 horas dio un efecto drástico de calcio disuelto.

Tabla 3: Comparación de calcio soluble en licor negro no tratado como referencia y calcio soluble en licor negro tratado a 150°C durante diferentes períodos de tiempo.

	Contenido de calcio soluble (mg/kg de sólidos secos)
Licor negro no tratado (ref 2)	800
Licor negro tratado 10 minutos a 150°C	730
Licor negro tratado 20 minutos a 150°C	680
Licor negro tratado 30 minutos a 150°C	610

Tabla 4: Comparación de calcio soluble en licor negro no tratado como referencia y calcio soluble en licores negros tratados 2 horas a 180°C.

	Contenido de calcio soluble (mg/kg de sólidos secos)
Licor negro no tratado (ref 3)	790
Licor negro tratado 2 horas a 180°C	50

En vista de la descripción detallada anterior de la presente invención, otras modificaciones y variaciones serán evidentes para los expertos en la materia. Sin embargo, debe ser evidente que tales otras modificaciones y variaciones pueden efectuarse sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para tratar un licor negro de madera dura a partir de la fabricación de pulpa de madera dura, para precipitar los iones de calcio presentes en dicho licor, en el que el proceso comprende las etapas de:
- proporcionar un licor negro de madera dura de la fabricación de pulpa de madera dura
 - tratar en al menos una parte de dicho licor a una temperatura superior a 165-185°C, en el que precipitarán los compuestos de calcio en el licor negro se precipitarán, predominantemente en la forma de carbonato de calcio.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la madera dura es eucalipto, álamo, álamo, acacia o abedul o una combinación de los mismos.
- 15 3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura durante el tratamiento está entre 170-180°C.
- 20 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tratamiento dura menos de aproximadamente dos horas, preferiblemente menos de 60 minutos, más preferiblemente menos de 40 minutos, especialmente preferido entre 5-30 minutos.
- 25 5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tratamiento se realiza en un recipiente de retención.
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura se incrementa por contacto directo con un medio de calentamiento, preferiblemente vapor o vaporizado.
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que 20-100% del licor negro proporcionado se trata a una temperatura superior a 165-185°C.
- 30 8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido seco del licor negro a tratar está entre 30-45%.