

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 630**

51 Int. Cl.:

C07G 1/00

(2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2021** **PCT/AT2021/060298**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2022** **WO22040715**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2021** **E 21769331 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2024** **EP 4204430**

54 Título: **Procedimiento para la separación de lignina del licor negro**

30 Prioridad:

27.08.2020 AT 507252020

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

06.11.2024

73 Titular/es:

**MONDI AG (100.0%)
Marxergasse 4A
1030 Wien, AT**

72 Inventor/es:

**PICHLER, THOMAS;
SIEBENHOFER, MATTHÄUS y
KIENBERGER, MARLENE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 985 630 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 para la separación de lignina del licor negro

La presente invención se refiere a un procedimiento para la separación de lignina y productos de reacción volátiles, como DMS, del licor negro procedente de una producción de celulosa, en el que la lignina contenida en el licor negro se desmetila en un reactor de tratamiento térmico y los iones CH_3^+ separados de la lignina se hacen reaccionar con componentes reducidos que contienen azufre de productos químicos de digestión contenidos en el licor negro para dar DMS y el DMS se extrae del reactor de tratamiento térmico.

Por numerosos documentos se conocen procedimientos para separar la lignina del licor negro mediante precipitación de la misma. De estos procedimientos descritos, el procedimiento Ligno-Boost y el procedimiento Ligno-Force son los más conocidos. En estos procedimientos, la lignina se precipita a partir del licor negro y no se efectúa una modificación de lignina antes de la precipitación. También en la literatura, por ejemplo el documento CA 2,839,864 A1, se describen procedimientos de precipitación en dos etapas, en los que la precipitación real de lignina solo tiene lugar en la segunda etapa. En la primera etapa, el licor negro original no tratado se acondiciona para la subsiguiente precipitación.

Además, se sabe por la literatura que en el caso de un tratamiento térmico de licor negro, especialmente a temperaturas de hasta 170 °C, la viscosidad del licor negro disminuye y esta disminución de la viscosidad mejora en especial la filtración de la lignina precipitada. En este caso, la reducción de la viscosidad y también la filtrabilidad mejorada se consiguen mediante una reducción del contenido de hemicelulosa restante y además mediante una disminución del peso molecular de la lignina. Una reducción del peso molecular de lignina en el tratamiento térmico o en la degradación de macromoléculas más grandes es una etapa deseable, ya que, por un lado, mediante degradación de macromoléculas se obtienen polímeros de lignina que se parecen más a una forma fenólica deseada que las macromoléculas iniciales y, por otro lado, en el tratamiento térmico tiene lugar hasta cierto grado una desmetilación de lignina y la unidad de CH_3^+ de los grupos metoxilo de lignina reacciona con componentes reducidos que contienen azufre, como por ejemplo iones HS^- de los productos químicos de digestión y forma sulfuro de dimetilo como producto principal. La forma desmetilada de lignina producida es especialmente apropiada para uso en resinas de fenol-formaldehído, ya que una forma de lignina desmetilada de este tipo presenta una reactividad aumentada y, por tanto, se favorece una reacción de lignina con formaldehído, de modo que se posibilita una sustitución de fenol en resinas de fenol-formaldehído.

Finalmente, en el documento WO 2018/115592 A1 se describe un procedimiento para la desmetilación y precipitación de lignina, en el que tiene lugar simultáneamente una desmetilación y precipitación debido a la formación de ácido durante el tratamiento térmico. En este procedimiento se efectúa una etapa de ajuste del pH antes del tratamiento térmico para poder precipitar lignina de la disolución de este modo de la forma más rápida y completa posible.

El documento WO 2021/154143 A1 describe un tratamiento de una corriente mixta que se obtuvo a partir de una descomposición o conversión de pulpa de madera, cuyo procedimiento comprende una o más unidades de tratamiento dispuestas para extraer al menos un primer componente de los otros componentes en la corriente de material y de una primera corriente de producto que contiene este primer componente, mediante lo cual se enriquece la pureza de un segundo componente contenido en la corriente másica.

A pesar de esta variedad de diferentes procedimientos conocidos con los que se puede precipitar, o bien eliminar lignina del licor negro y de los más diversos métodos de tratamiento para la mejora de las propiedades de esta lignina, los restos de lignina que quedan en el licor negro son siempre muy grandes en todos estos procedimientos y, además, en la mayor parte de procedimientos conocidos se produce una precipitación de lignina durante el tratamiento del licor negro, lo que no facilita el control de procedimiento debido a la subsiguiente separación y la difícil, o bien compleja purificación del producto deseado que se requiere en este caso.

La presente invención tiene ahora como objetivo proporcionar un procedimiento con el que, por un lado, se consiga optimizar la separación del sulfuro de dimetilo del licor negro y al mismo tiempo precipitar una proporción lo más alta posible de lignina del licor negro y en este caso obtener a partir del proceso una lignina que presente el menor peso molecular posible y el menor contenido posible en grupos metoxilo y, por lo tanto, que pueda utilizarse directamente y con buen resultado en una variedad de procedimientos.

Para resolver esta tarea, el procedimiento según la invención se caracteriza esencialmente por que se controla un aumento de presión en el reactor de tratamiento térmico y se extraen reiteradamente del reactor de tratamiento térmico DMS, así como, en caso dado, otros productos de reacción volátiles, al alcanzar una presión de ≥ 15 bar a ≤ 40 bar, preferiblemente ≤ 30 bar en este, por que el licor negro empobrecido en DMS, así como, en caso dado, en otros productos de reacción volátiles, se transfiere a una primera fase de precipitación y se mezcla con CO_2 y/o gases de escape de, por ejemplo, un reactor de recuperación o un horno de cal para la precipitación de un lodo que contiene lignina desmetilada, por que el lodo que contiene lignina desmetilada se mezcla con al menos un agente acidificante que contiene azufre en una segunda fase de precipitación y por que el lodo bruto precipitado que contiene lignina desmetilada se descarga de la segunda fase de precipitación y se alimenta a una separación de lignina desmetilada y al menos una parte de los demás productos de reacción volátiles extraídos, en especial productos de reacción que contienen azufre, se recirculan al procedimiento. Controlando un aumento de presión en el reactor de tratamiento

térmico y, en caso dado, extrayéndose del reactor de tratamiento térmico otros productos de reacción volátiles al menos después de alcanzar una presión de ≥ 15 bar a ≤ 40 bar, preferentemente ≤ 30 bar en este, se consigue desplazar el equilibrio de reacción de desmetilación de lignina en el reactor de tratamiento térmico hasta tal punto que la reacción se efectúa mientras la lignina aún no desmetilada y el azufre que procede de la producción de celulosa estén todavía disponibles para una reacción para dar DMS. En el procedimiento según el estado de la técnica, en el que no se efectúa la extracción de DMS al menos después de un determinado aumento de presión y, por tanto, no se evita un aumento incontrolado de presión en el reactor, las unidades de lignina se unen a su vez para dar unidades más grandes en el caso de una extracción espontánea de DMS y el peso molecular de lignina aumenta de forma indeseable. Si, como en el presente procedimiento, el DMS formado se extrae al menos reiteradamente después de alcanzar un cierto aumento de presión y se evita un aumento de presión incontrolado, se consigue desplazar el equilibrio de reacción y mantener la reacción mientras todavía esté presente lignina, que presenta grupos metoxilo aptos para la reacción. Además, con este control de procedimiento no solo se consigue desmetilar lignina sino, sobre todo, mantener bajo el peso molecular de lignina, o bien incluso reducirlo en comparación con el del material de partida. Transfiriéndose a continuación el licor negro empobrecido en DMS como, en caso dado, de otros productos de reacción volátiles, a una primera fase de precipitación y cargándose con CO_2 y/o productos de reacción que contienen azufre para el relleno de un lodo que contiene lignina desmetilada, se consigue obtener un lodo que sorprendentemente contiene una lignina que, en la precipitación convencional, tiene un peso molecular claramente menor con respecto a la lignina no tratada.

En relación con la presente invención, los productos de reacción se extraen del reactor de tratamiento térmico al alcanzar una presión entre aproximadamente 15 bar, como ≥ 15 bar y aproximadamente 40 bar, como ≤ 30 bar. Estas presiones se eligen en este caso de modo que correspondan aproximadamente a la presión de vapor de agua a la temperatura presente en el reactor de tratamiento térmico. La presión a la que se extraen del reactor de tratamiento térmico los productos de reacción volátiles, o bien gaseosos, depende, por tanto, de la temperatura elegida en este reactor y normalmente se sitúa entre ≥ 15 bar y ≤ 40 bar.

Recirculándose además al menos una parte de DMS, así como de otros productos de reacción volátiles, en caso dado extraídos, en otro punto en el procedimiento durante el control de procedimiento, por un lado se consigue desplazar el equilibrio de reacción hacia lignina desmetilada, de modo que el rendimiento de este producto se puede maximizar y, por otro lado, mediante este control de procedimiento no solo se puede obtener un rendimiento de lignina desmetilada especialmente elevado, sino que además, sorprendentemente, se pueden evitar cambios estructurales indeseables en la lignina durante este control de procedimiento. Esto es especialmente cierto ya que, debido a la supresión de grandes cambios de presión en el reactor de tratamiento térmico, a las temperaturas presentes durante el tratamiento térmico se observa además una condensación de lignina.

Recirculándose además al menos una parte de otros productos de reacción volátiles extraídos de las fases de precipitación, en particular productos de reacción que contienen azufre, en el procedimiento, se consigue por un lado realizar una acidificación suave para la precipitación de lignina, comparable con la de CO_2 , y por otro lado, sorprendentemente, evitar la acumulación de azufre en el procedimiento debido a la extracción de DMS y/o gases que contienen azufre. Además, con un control de procedimiento de este tipo se obtiene una lignina con un peso molecular más bajo en comparación con los procedimientos convencionales.

Además, el procedimiento se puede elegir de modo que se utilice licor negro con un valor de pH básico entre pH 13,8 y 12,8 y que el valor de pH se reduzca en cada fase de precipitación en relación con la etapa de procedimiento anterior. Disminuyendo el valor del pH en cada fase de precipitación en comparación con la etapa de procedimiento anterior. Reduciéndose el valor de pH en cada fase de precipitación en comparación con la fase de procedimiento previa, se produce una acidificación suave. Parece especialmente favorable una reducción del valor del pH en el intervalo de aproximadamente 1,2 a 2,0 con respecto a la etapa de procedimiento anterior. Además, se ha demostrado que cuanto más se reduce el pH, más lignina puede precipitarse y, en especial, más lignina de bajo peso molecular puede precipitarse. Un control de procedimiento de este tipo mejora significativamente el rendimiento global de lignina desmetilada de bajo peso molecular en comparación con los procedimientos convencionales.

Con procedimientos convencionales para la precipitación de lignina a partir de licor negro con CO_2 solo precipita una parte de lignina. El uso conocido de, en especial, ácidos minerales que contienen azufre para la precipitación de lignina no es posible en los procedimientos según el estado de la técnica, ya que en este caso se produce una acumulación excesiva de iones de azufre en el procedimiento de reciclaje. Sólo mediante la extracción de productos de reacción volátiles, especialmente productos de reacción que contienen azufre, como DMS, se ha posibilitado el uso de ácidos minerales que contienen azufre en una segunda fase de precipitación para la precipitación de lignina a partir de licor negro. Esta extracción de los productos de reacción que contienen azufre, por ejemplo DMS, favorece sorprendentemente la formación de lignina con pesos moleculares más bajos. Si el valor de pH en la segunda fase de precipitación se reduce adicionalmente en comparación con el de la primera fase de precipitación, se favorece la precipitación de esta lignina sorprendentemente formada con un peso molecular bajo, ya que permanece en disolución con valores de pH más altos y no se puede precipitar.

Según un perfeccionamiento de la invención, el procedimiento se lleva a cabo de tal manera que los productos de reacción volátiles del tratamiento térmico, en particular DMS, se extraen continuamente del tratamiento térmico. Mediante una extracción continua en especial de DMS del tratamiento térmico se puede evitar por un lado un aumento

de presión como el descrito, y por otro lado se puede realizar el desplazamiento descrito del equilibrio de reacción hacia lignina desmetilada de forma continua y sin excesiva carga por presión y temperatura en el recipiente de tratamiento térmico.

Llevándose a cabo el procedimiento, como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, de tal manera que los gases de escape extraídos del reactor de tratamiento térmico, así como de la primera fase de precipitación, en especial gases de escape que contienen azufre, como DMS y H_2S , se alimenten a la segunda fase de precipitación como agente acidificante después de una oxidación, por un lado se consigue un mayor rendimiento de lignina de bajo peso molecular y por otro lado se pudo demostrar sorprendentemente que, si el sulfuro de dimetilo se extrae de forma continua o regular del procedimiento, aunque esto no está directamente relacionado con la extracción de DMS, se puede conseguir una reducción adicional del valor del pH y de este modo se puede aumentar claramente el rendimiento de precipitación de lignina sin que tenga lugar una influencia negativa sobre el equilibrio de azufre, ya que no se añade azufre adicional al procedimiento, sino que únicamente se conduce el azufre en circuito. Los gases de escape que contienen azufre, como DMS o H_2S , que se forman durante el tratamiento térmico o durante la precipitación, se convierten en el transcurso de una oxidación en SO_2 , o bien H_2SO_4 , que se pueden alimentar como agentes acidificantes a la segunda fase de precipitación. Un control de procedimiento de este tipo es posible porque por un lado se compensa únicamente la reducción de azufre en el licor negro, que procede de la formación de DMS y de la descarga del DMS y por otro lado, con un control de procedimiento de este tipo, se puede conseguir una reducción adicional del valor del pH por debajo del pH de equilibrio de CO_2 en el licor negro. Mediante un control de procedimiento de este tipo se aumenta en gran medida el rendimiento de precipitación de lignina, sin que al mismo tiempo se influya negativamente sobre el equilibrio de azufre. Por supuesto, si no se pudiera formar suficiente SO_2 , o bien H_2SO_4 , a partir de los gases de escape, estos ácidos también se pueden alimentar por separado.

De la misma manera y como se describió anteriormente, el procedimiento según la invención se puede perfeccionar de tal manera que el gas de escape extraído de la segunda fase de precipitación, que contiene CO_2 y, en caso dado, H_2S , se alimente como agente acidificante a la primera fase de precipitación. También en este caso se consigue mantener constante el equilibrio total de azufre en el sistema mediante la extracción simultánea de los gases de escape que contienen azufre.

Llevándose a cabo el procedimiento, como corresponde a un perfeccionamiento, de tal manera que la desmetilación de lignina en el reactor de tratamiento térmico se lleve a cabo de forma continua a temperaturas superiores a 180°C , preferiblemente superiores a 200°C , en especial a 220°C o temperaturas superiores, se consigue realizar una desmetilación lo más completa posible de lignina originalmente contenida en el licor negro sin tener que temer simultáneamente una condensación de lignina para dar productos de mayor peso molecular. Como es sabido, durante un tratamiento térmico en un reactor cerrado, la lignina está en equilibrio con los productos gaseosos formados a partir de ella, lo que conduce por un lado a una presión autogenerada en el recipiente cerrado y por otro lado, especialmente cuando el sistema se abre y los productos se dejan escapar repentinamente, a una condensación de lignina. Sorprendentemente, se ha demostrado que, a pesar de las altas temperaturas en el tratamiento térmico con un control de procedimiento como el descrito en el presente caso, se consigue evitar la condensación de lignina y proporcionar una lignina desmetilada de bajo peso molecular. Esto se debe a que los productos de reacción volátiles se extraen del tratamiento térmico y, como se ha descrito, de manera continua o reiterada durante un tratamiento térmico, de modo que en el recipiente de tratamiento térmico no puede desarrollarse una presión excesivamente elevada ni puede efectuarse una condensación de lignina. Sorprendentemente, un control de procedimiento de este tipo no solo ha proporcionado una desmetilación suficiente de lignina, incluso a temperaturas superiores a 200°C , sino que sorprendentemente ha evitado cambios estructurales indeseables en la lignina, que no se producen, o bien se producen solo en medida muy reducida y, en particular, se pudo reducir el grado de polimerización de macromoléculas fenólicas y aumentar la proporción de grupos hidroxilo fenólicos para poder conservar en total la estructura fenólica de lignina.

Llevándose a cabo la desmetilación en el recipiente de tratamiento térmico con un aumento de temperatura continuo, como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, se consigue aún mejor evitar una condensación de lignina en el recipiente de tratamiento térmico y en especial proporcionar una desmetilación de lignina de bajo peso molecular.

En este caso se pueden conseguir resultados especialmente convenientes realizando el tratamiento térmico, como corresponde a un perfeccionamiento de la invención, durante un periodo de al menos 30 minutos, preferentemente de 1 a 5 horas, de forma especialmente preferente aproximadamente 90 minutos. Con un tiempo de reacción de este tipo se puede garantizar que se consiga por un lado una desmetilación suficiente de lignina contenida en el licor negro y por otro lado que el tiempo de reacción se elija tan corto que se pueda evitar la condensación de lignina. Especialmente en lo que respecta a la condensación de lignina, es preferente elegir la duración del tratamiento térmico lo más corta posible. Si en tal control de procedimiento se procede además de tal manera que se extraigan continuamente el DMS formado durante el tratamiento térmico, así como otros productos de reacción volátiles, formados en caso dado, se evita en cualquier caso un aumento de presión en el recipiente de tratamiento térmico, ya que los gases volátiles que contienen azufre formados se extraen continuamente y, por lo tanto, se desplaza especialmente el equilibrio de la reacción hacia el producto desmetilado, de modo que se desmetila lignina siempre que en la lignina cruda contenida en el licor negro estén presentes grupos metilo disociables. Al mismo tiempo, se consigue evitar cambios estructurales indeseables en la lignina.

Perfeccionándose el procedimiento de tal manera que el H_2S extraído de la primera fase de precipitación se oxide y

los productos formados durante la oxidación, como H_2SO_4 , así como, en caso dado, SO_2 , así como CO_2 y H_2O , se alimenten a la segunda fase de precipitación como agente acidificante, los gases extraídos en la fase de tratamiento térmico, así como en la fase de precipitación, se pueden conducir en circuito en el procesamiento de lignina y de este modo se puede garantizar que se mantenga el equilibrio de azufre en el sistema, es decir, se evita una adición de azufre excesiva, ya que solo se elimina azufre que ya estaba contenido en el licor negro, por ejemplo como DMS, y se convierte en H_2SO_4 o SO_2 mediante oxidación y se introduce nuevamente en el procedimiento. De esta forma es posible mantener constante el balance de azufre.

De la misma manera se puede proceder con el H_2S formado en la primera, o bien segunda fase de precipitación, que puede alimentarse asimismo a una oxidación y posteriormente introducirse en el procedimiento como agente acidificante.

Además del control de procedimiento continuo predominante descrito anteriormente, por supuesto es posible y está incluido en la invención llevar a cabo el procedimiento también de forma discontinua, en donde, en lugar de la realización del procedimiento en recipientes separados, las etapas de procedimiento individuales se pueden realizar únicamente en uno o también en dos recipientes, que pueden realizar una pluralidad de etapas de reacción, mediante lo cual se puede reducir esencialmente el gasto en equipamiento.

La invención se explica a continuación con más detalle mediante figuras y ejemplos de realización. En estos, muestran:

la Figura 1 un concepto de procedimiento para la desmetilación de lignina, así como una acidificación en dos fases con gases que contienen azufre según la invención.

la Figura 2 otra formación de un concepto de procedimiento de este tipo, en el que además se alimentan a una oxidación gases que contienen azufre extraídos,

la Figura 3 un diagrama que muestra la disminución del valor del pH con un control de procedimiento según la invención tanto en un licor negro tratado térmicamente según la invención como en un licor negro tratado según el estado de la técnica, y

la Figura 4 un concepto de procedimiento para la realización discontinua de la desmetilación de lignina, así como una acidificación en dos etapas con gases que contienen azufre según la invención.

Ejemplos de realización:

Ejemplo 1, tratamiento térmico y separación de lignina del licor negro en laboratorio, muestra y a escala

Se alimenta 1 kg de licor negro (licor negro I) a un reactor de tratamiento térmico y el licor negro I se trata térmicamente durante 90 minutos a 220°C . Cada 30 minutos se extrae del reactor sulfuro de dimetilo (DMS) formado, asegurándose de que la presión en el recipiente se mantenga en un máximo de 30 bar o menos. El licor negro introducido en el sistema tenía un valor de pH de 13 en su introducción y se pudieron obtener 10 g de DMS/kg de licor negro a partir del licor negro I en el tratamiento térmico. Después del tratamiento térmico, puede efectuarse un enfriamiento antes de la eliminación final de DMS. El licor negro obtenido después del tratamiento térmico tenía en este caso un valor de pH de 11,3 y se transfiere a una fase de precipitación, que se puede realizar en un recipiente separado, o bien en el reactor de tratamiento térmico. Para la precipitación de lignina, en una primera fase de precipitación se añade CO_2 como agente acidificante y la suspensión de licor negro formada después de la adición de CO_2 , que presentaba un valor de pH de 9,9, se transfirió a una segunda fase de precipitación, en la que se realizó una segunda precipitación con H_2SO_4 adicional. La suspensión de lignina extraída de esta tenía un valor de pH de 9,4. Posteriormente se intentó extraer lignina después de la primera fase de precipitación con CO_2 y observar el rendimiento, así como examinar el rendimiento después de la realización de una segunda fase de precipitación. En este caso se ha demostrado que el rendimiento de lignina con precipitación con CO_2 simple ascendía a 90 g/kg de licor negro I y el rendimiento de lignina después de realizar una segunda fase de precipitación con H_2SO_4 ascendía a 104 g/kg licor negro I.

Se repitió el control de ensayo del Ejemplo 1, en donde, en lugar de la extracción intermitente de sulfuro de dimetilo, se extrajo sulfuro de dimetilo continuamente en la cabeza del reactor y se alimentó el sulfuro de dimetilo extraído a una oxidación para oxidarlo a H_2SO_4 , o bien SO_2 , cuyo producto de reacción se alimentó de nuevo como agente acidificante a la segunda etapa de precipitación. En el caso de control de procedimiento continuo, al final de la segunda fase de separación se observó en total un ligero aumento de lignina precipitada, que ascendía a 107 g/kg de licor negro I.

Ejemplo 2:

Manteniéndose esencialmente el control de ensayo del Ejemplo 1, se utilizó licor negro de otra producción de celulosa, en lo sucesivo denominado licor negro II. La temperatura en el reactor de tratamiento térmico ascendía a 200°C . La presión en el reactor de tratamiento térmico se mantuvo a 15 bar mediante extracción intermitente de componentes volátiles (se habría ajustado una presión de 18 bar sin una extracción de componentes volátiles). El rendimiento de DMS en este caso se situaba en 4,9 g/kg de licor negro II, rendimiento que permite una adición de H_2SO_4 de al menos 7,7 g/kg de licor negro II en la fase de precipitación 2.

Ejemplo 3:

Manteniéndose esencialmente el control de ensayo del Ejemplo 1, se utilizó licor negro del digestor de celulosa del Ejemplo 2, licor negro que, sin embargo, procedía de una disgregación de un tipo de madera diferente al del Ejemplo 2, en lo sucesivo denominado licor negro III. La temperatura en el reactor de tratamiento térmico ascendía a 220 °C. La presión en el reactor de tratamiento térmico se ajustó a 24 bar mediante extracción intermitente de componentes volátiles (se habría ajustado una presión de 40 bar sin una extracción de componentes volátiles). El rendimiento de DMS en este caso se situaba en 10,8 g/kg de licor negro III, rendimiento que permite una adición de H₂SO₄ de al menos 17 g/kg de licor negro III en la fase de precipitación 2, en donde no se incluyó en el cálculo la proporción de H₂S,

Finalmente, en este contexto cabe señalar que si se añade H₂SO₄ como agente acidificante en la segunda fase, la adición de ácido fuerte conduce a la liberación de CO₂ junto con H₂S mediante desplazamiento del equilibrio de carbonato, mediante lo cual el gas de escape correspondiente, es decir, CO₂ y H₂S, se puede conducir en circuito a su vez y, por ejemplo, alimentar a la oxidación para oxidarse a SO₂, o bien H₂SO₄. En este caso también se puede reciclar el gas de escape total, por ejemplo a la primera etapa, sin ningún tipo de separación o purificación, de modo que el CO₂ contenido en el gas de escape se une a la lejía, que presenta un valor de pH alto, y reduce el valor de pH y el H₂S puede extraerse como gas de escape de la primera fase y entonces oxidarse para dar ácidos o también someterse a combustión. En caso dado, otros ingredientes gaseosos de los gases de escape no interfieren con la reacción y, por lo tanto, también se podría conducir en circuito el gas de escape total.

Finalmente, se intentó alimentar ácido que contiene azufre antes de la precipitación de CO₂, es decir, a la primera fase de precipitación, lo que reduce la cantidad de CO₂ necesario como agente precipitante y, por tanto, reduce la formación de carbonato durante la precipitación. En este control de procedimiento se ha demostrado que este es conveniente para la recirculación de filtrados después de la filtración de lignina, ya que se sabe por el estado de la técnica que el carbonato puede causar problemas en la evaporación de lejía.

En la Fig. 1 se muestra un esquema de proceso en el que el DMS formado durante el tratamiento térmico se extrae de forma intermitente. En este caso, en 1 se introduce licor negro con un valor de pH de 13 en un reactor de tratamiento térmico 2, en el que el licor negro se calienta a temperaturas de hasta 220 °C durante un período de entre 0,5 y 4 horas. El DMS formado se extrae en 3 cada vez que la presión en el reactor de tratamiento térmico 2 supera la presión de vapor de agua correspondiente a la temperatura presente, 220°C, pero sin evaporarla. Al final del tiempo de reacción, el licor negro tratado, que ahora presenta un valor de pH de 11,3, se transfiere a través del conducto 4 a una primera fase de precipitación 5, en donde se introduce en este adicionalmente un gas de escape o CO₂ como gas puro a través del conducto 6 para reducir el valor del pH y facilitar la precipitación de lignina. El H₂S formado en esta primera precipitación se descarga en la cabeza del reactor de precipitación a través del conducto 7 y la suspensión formada que contiene lignina, especialmente lignina desmetilada, se introduce ahora con un valor de pH de 9,9 a través del conducto 8 en una segunda fase de precipitación 9, en la que se realiza una precipitación adicional con un ácido mineral fuerte, como H₂SO₄ o SO₂, introducido a través del conducto 10. El gas de escape formado en esta precipitación, es decir, H₂S y CO₂, se puede recircular a la primera fase de precipitación como gas acidificante a través del conducto 11. La suspensión formada en la segunda fase de precipitación 9, que ahora tiene un valor de pH de 9,4, se alimenta a una separación de lignina en 12. Con este control de procedimiento se ha demostrado que el rendimiento de lignina desmetilada pudo incrementarse en al menos un 30% en relación con el procedimiento según el estado de la técnica y que el balance de azufre en el sistema pudo mantenerse constante, aunque el equilibrio de reacción se desplazó asimismo hacia lignina desmetilada, de modo que se obtuvo un producto no condensado de bajo peso molecular, que se pudo utilizar inmediatamente en una etapa de procedimiento adicional.

En la Fig. 2 se muestra un control de procedimiento alternativo, en el que se mantienen en la medida de lo posible los signos de referencia de la Fig. 1 y que coincide esencialmente con el de la Fig. 1, aunque el DMS formado se extrae continuamente y se introduce a través del conducto 13 en un procedimiento de oxidación 14, en el que se convierte en H₂SO₄, o bien SO₂, así como CO₂ y H₂O. Este ácido mineral fuerte formado se introduce directamente en la segunda fase de precipitación 9 a través del conducto 15 y, por lo tanto, no hay necesidad de adición externa de ácido sulfúrico a la segunda etapa de precipitación. Con el control de procedimiento según la Fig. 2, los valores de pH en el sistema, en especial en las etapas de procedimiento individuales, son los mismos que en la Fig. 1 y tampoco los rendimientos se diferencian en principio. No obstante, con un control de procedimiento de este tipo, en principio se garantiza que los gases formados se conduzcan en circuito, de modo que el balance de azufre en el sistema es constante y en especial se puede evitar una introducción excesiva de ácido mineral en el sistema.

En el diagrama de la Fig. 3 se muestra que, con el tratamiento térmico según la presente invención, el valor de pH del licor negro utilizado se puede reducir claramente en la etapa de tratamiento térmico, y también en las etapas de precipitación el valor de pH se puede reducir adicionalmente solo mediante adición de CO₂ y H₂SO₄ y la demanda total de iones H⁺ por kg de licor negro se puede reducir claramente en comparación con el licor negro no tratado térmicamente.

En la Fig. 4 se muestra una formación adicional del procedimiento para la desmetilación de lignina según la invención, en la que el procedimiento se realiza en un reactor discontinuo 16. En una primera etapa, el tratamiento térmico se realiza en el reactor discontinuo 16 introduciéndose licor negro crudo con un pH de aproximadamente 13 en el reactor 16 a través del conducto 17. Dentro del reactor de tratamiento térmico 16, el licor negro se calienta a 215°C hasta 225°C durante un tiempo de aproximadamente 100 minutos y el sulfuro de dimetilo (DMS) formado durante este

calentamiento se extrae reiteradamente a través del conducto 18. En caso dado, como es sabido generalmente, el DMS puede alimentarse a una reacción de oxidación y oxidarse para dar SO_2 , como se indica esquemáticamente con el reactor 19. Mediante la extracción de DMS del licor negro que se encuentra en el reactor 16, se reduce el contenido total de azufre del licor negro que queda en el reactor 16. La etapa de extracción de DMS se realiza de forma continua o gradual después de haber superado una determinada presión límite que, dependiendo de una temperatura de aproximadamente 200 a 225 °C, en especial de 215 a 225 °C, se sitúa entre aproximadamente 15 y aproximadamente 28 bar, en especial 20 a 28 bar. Después de esta etapa de tratamiento térmico, se alimenta CO_2 y gas de escape al reactor 16 a través del conducto 20 como segunda etapa de reacción, mediante lo cual tiene lugar una primera etapa de precipitación en el reactor 16. El sulfuro de hidrógeno liberado en esta etapa de precipitación se extrae a través del conducto 21 y puede alimentarse asimismo a una oxidación en el recipiente 19 o procesarse de otra manera. La extracción de H_2S reduce el contenido de azufre del licor negro que queda en el reactor y al mismo tiempo aumenta el rendimiento de SO_2 y H_2SO_4 después de la oxidación en el recipiente 19. El SO_2 o H_2SO_4 producido en la oxidación se recircula ahora a su vez al reactor 16 en una tercera etapa paso a través del conducto 22, en donde, si no se dispusiera de suficiente SO_2 o H_2SO_4 , estos también pueden proporcionarse desde una fuente externa. En la reacción con el licor negro que queda en el reactor 16 con SO_2 , o bien H_2SO_4 , se realiza una segunda precipitación de lignina, el gas de escape formado en este caso, es decir, H_2S y CO_2 , que procede del desplazamiento de equilibrio de carbonato, se extrae del reactor 16 en el conducto 23. En este caso, el gas de escape puede almacenarse, o bien usarse nuevamente en el siguiente lote de reacción en el reactor 16 durante la segunda etapa de una primera precipitación de lignina descrita anteriormente. Una vez finalizadas las tres etapas de reacción descritas, la suspensión de lignina desmetilada formada en el reactor 16, que ahora presenta un pH de aproximadamente 9, se extrae del reactor 16 a través del conducto 24. El reactor 16 está entonces disponible para un nuevo paso. En este contexto, cabe señalar que la secuencia de etapas, es decir, 1. tratamiento térmico, 2. primera precipitación mediante adición de CO_2 y segunda precipitación mediante adición de SO_2 también se puede revertir al menos parcialmente, es decir, 1, tratamiento térmico, 2. precipitación con SO_2 o H_2SO_4 y segunda precipitación con CO_2 , sin que cambie nada en la suspensión de lignina obtenida en la reacción.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la separación de lignina y productos de reacción volátiles, como DMS, de un licor negro procedente de una producción de celulosa, en el que la lignina contenida en el licor negro se desmetila en un reactor de tratamiento térmico (2) y los iones CH_3^+ separados de la lignina se hacen reaccionar con componentes reducidos que contienen azufre de productos químicos de digestión contenidos en el licor negro para dar DMS y el DMS se extrae del reactor de tratamiento térmico (2), caracterizado por que se controla un aumento de presión en el reactor de tratamiento térmico (2) y de este se extrae DMS, así como, en caso dado, productos de reacción volátiles, o bien gaseosos, adicionales, en caso dado reiteradamente, al alcanzar una presión de ≥ 15 bar a aproximadamente ≤ 40 bar, preferiblemente ≤ 30 bar en el reactor de tratamiento térmico (2), por que el licor negro empobrecido en DMS, así como, en caso dado, otros productos de reacción volátiles, se transfiere a una primera fase de precipitación (5) y se carga con CO_2 y/o productos de reacción que contienen azufre para la precipitación de una suspensión que contiene lignina desmetilada, porque la suspensión que contiene lignina desmetilada se mezcla en una segunda fase de precipitación (9) con al menos un agente acidificante que contiene azufre y por que la suspensión cruda precipitada que contiene lignina desmetilada se descarga de la segunda fase de precipitación (9) y se alimenta a una separación de lignina desmetilada y al menos una parte de los otros productos de reacción volátiles extraídos, en especial productos de reacción que contienen azufre, se recircula al procedimiento.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los productos de reacción volátiles del tratamiento térmico, en especial DMS, se extraen continuamente del tratamiento térmico.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que los gases residuales extraídos del reactor de tratamiento térmico (2), así como de la primera fase de precipitación (5), en especial gases residuales que contienen azufre, como DMS y H_2S , productos como H_2SO_4 formados después de una oxidación, en caso dado SO_2 , así como CO_2 y H_2O , se alimentan a la segunda fase de precipitación (9) como agente acidificante.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que el gas de escape que contiene CO_2 y en caso dado H_2S , extraído de la segunda fase de precipitación (9), se suministra a la primera fase de precipitación (5) como agente acidificante.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la desmetilación de lignina se realiza en el reactor de tratamiento térmico (2) a temperaturas superiores a 180°C , preferiblemente superiores a 200°C , en especial a 220°C o temperaturas superiores.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la desmetilación de lignina se realiza en el recipiente de tratamiento térmico (2) con un aumento de temperatura continuo.
7. Procedimiento según se reivindica en la reivindicación 6, caracterizado por que se realiza un tratamiento térmico durante un periodo de al menos 50 minutos, preferiblemente más de 1 hora, de manera particularmente preferida aproximadamente 2 horas y en especial aproximadamente 4 horas.
8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que el DMS formado en el tratamiento térmico, así como otros productos de reacción volátiles, formados en caso dado, se extraen continuamente.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el H_2S extraído de la primera y segunda fase de precipitación (5, 9) se suministra a una fase de oxidación común.

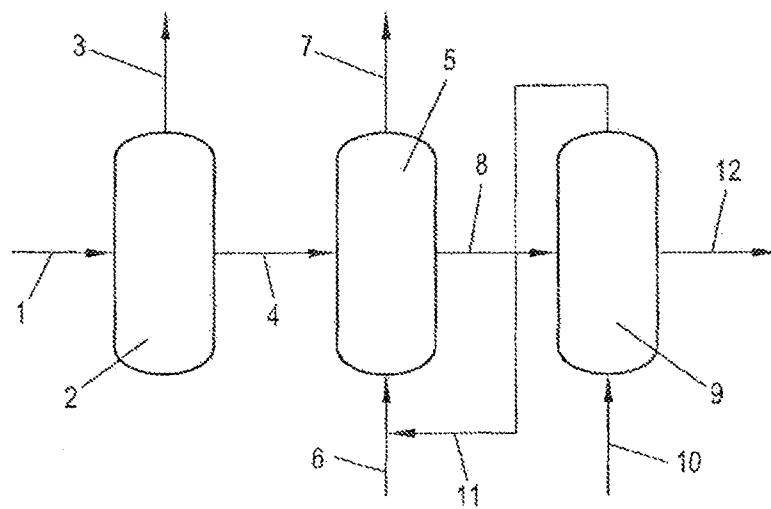


Fig. 1

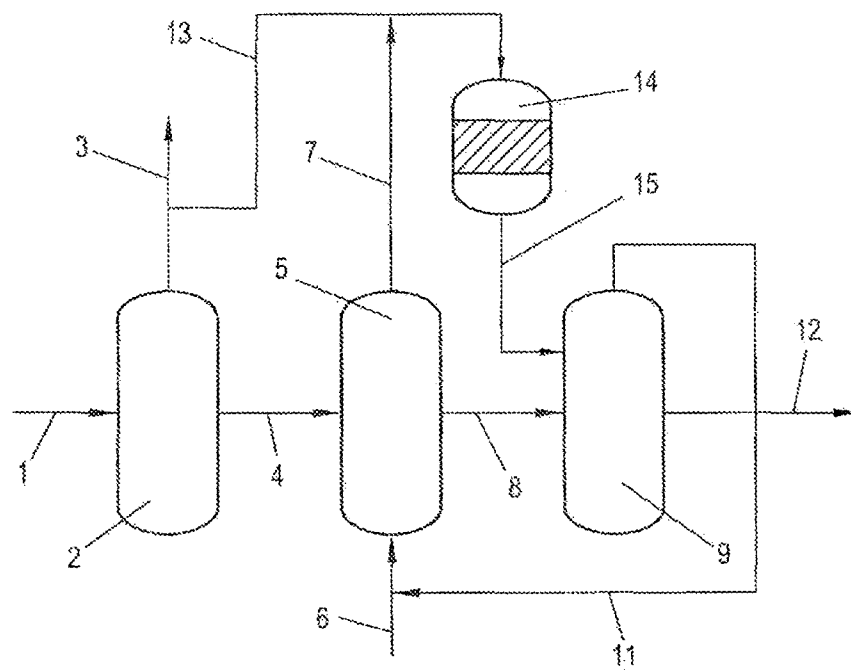


Fig. 2

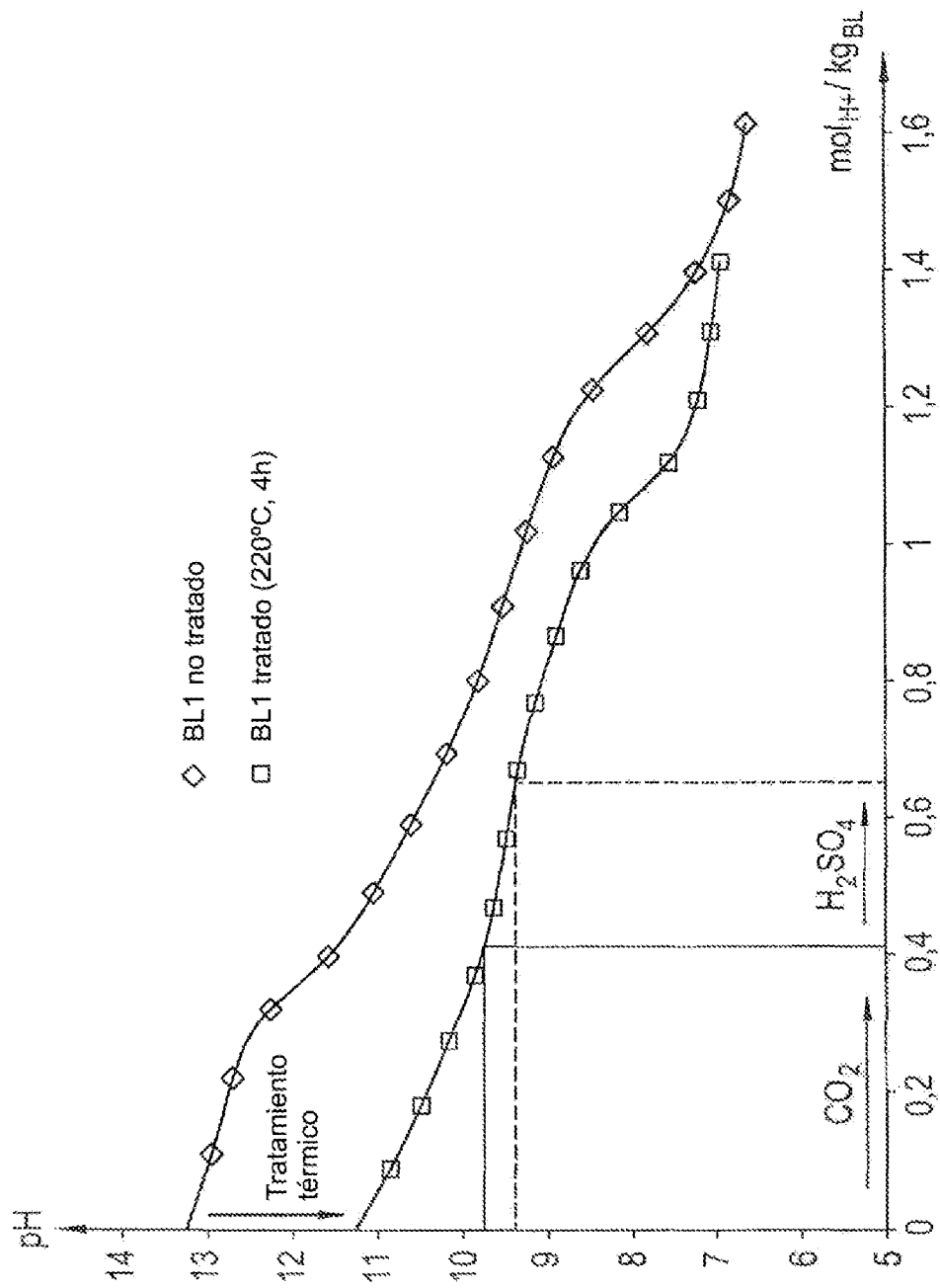


Fig. 3

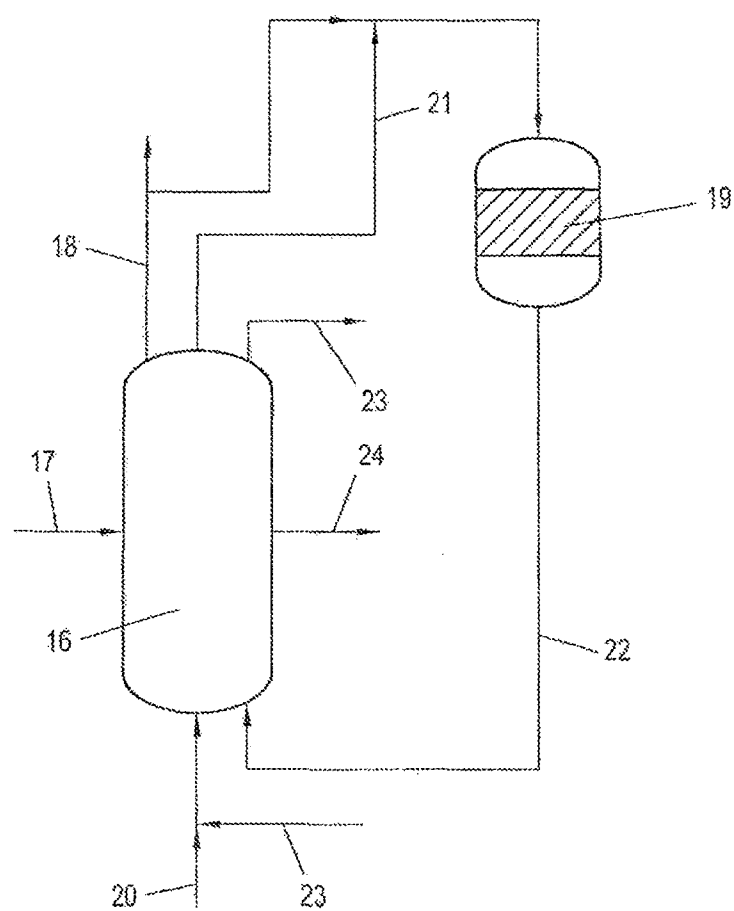


Fig. 4