

PATENTE DE INVENCION.

309061




Memoria Descriptiva
sobre

"Método de recuperación de productos químicos
de licores residuales"

Solicitante: STORA KOPPARBERGS BERGSLAGG AB., entidad sueca,
residente en Falun, Suecia.

Esta invención se relaciona con un mé
todo de recuperación de productos químicos, de
los licores residuales obtenidos por la cocción
de materiales fibrosos que contienen celulosa -
5. en una operación, con un licor de cocción que

3 0 9 0 6 1 

contiene sulfito metálico alcalino o sulfito y bisulfito metálico alcalino y también bicarbonato metálico alcalino y/o carbonato metálico alcalino.

5. Si tales metales alcalinos que contienen licor residual se evaporan, por ejemplo hasta un contenido en seco del 45 al 60 %, y se queman en un agregado que contiene sosa, se obtiene una masa fundida que en adelante se denominará masa fundida de sosa y que consta sustancialmente de
10. carbonato metálico alcalino, sulfuro metálico alcalino y menores cantidades de sulfato, sulfito y tiosulfato metálicos alcalinos. Además, se obtienen gases residuales que contienen dióxido de azufre.

15. Es conocida la recuperación de azufre de sulfuro de soluciones de masa fundida de sosa en un procedimiento en el que se hace reaccionar un exceso de dióxido de carbono con la solución, formándose una mezcla gaseosa que contiene el exceso de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno,
20. con lo que se obtiene simultáneamente una solución principalmente exenta de azufre de sulfuro. Se conoce también el dejar reaccionar esta solución con dióxido de azufre, con lo que se libera dióxido de carbono y se obtiene una solución de sulfito metálico alcalino que puede emplearse directamente, o
25. tras su subsiguiente tratamiento, para producir ulteriores cantidades de pulpa de madera. Además, se conoce el dejar reaccionar el sulfuro de hidrógeno que aparece en el dióxido de carbono con dióxido
30. de azufre para formar azufre elemental, y quemar

3 09061



5. el azufre con aire a fin de producir el dióxido de azufre, que se emplea en la reacción con sulfuro de hidrógeno y también en la reacción con la solución, habiéndose liberado sustancialmente de azufre de sulfuro mediante reacción con dióxido de carbono.

10. Se sabe también que si la reacción con la solución de masa fundida de sosa ha de progresar del modo mas favorable, dicha solución ha de convertirse con dióxido de carbono sustancialmente puro, puesto que se producen reacciones indeseadas si el dióxido de carbono se mezcla con oxígeno, y porque la reacción progresa lentamente y por consiguiente requiere un gran equipo con grandes zonas de reacción, si el dióxido de carbono se mezcla con un volumen apreciable de gas inerte tal como nitrógeno. Además, la reacción entre el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de azufre, para formar azufre elemental, debe producirse en una fase gaseosa en lugar de con el dióxido de azufre en una solución acuosa para facilitar la recuperación del azufre.

25. El objeto de la invención es la provisión de un procedimiento sencillo y económico de recuperación de productos químicos del licor residual obtenido de una cocción del tipo mencionado en el preambulo, en cuyo procedimiento los productos químicos se recuperan de una solución de masa fundida de sosa parcialmente en forma de sulfito metálico alcalino o sulfito y bisulfito metálicos

30.

3 09061



- alcalinos y parcialmente en forma de bicarbonato -
metálico alcalino y/o carbonato metálico alcalino
para la preparación del licor de cocción para la
producción de pulpa semiquímica, por ejemplo, en
5. la que el licor de cocción se prepara mediante sul-
fito metálico alcalino o sulfito y bisulfito metá-
licos alcalinos en una mezcla de bicarbonato metá-
lico alcalino y/o carbonato metálico alcalino, que
eleva la acción neutralizadora del licor de coc -
ción.
- 10.

- Esto se consigue de acuerdo con la in-
vención en el sentido de que el licor residual ob-
tenido de la cocción se evapora y quema y también
en el sentido de que se recuperan metal alcalino y
15. azufre de una solución acuosa de la masa fundida -
de sosa así obtenida, que contiene sulfuro y carbo-
nato metálicos alcalinos, haciendo que la solución
de masa fundida de sosa reaccione con dióxido de -
carbono puro o prácticamente puro para separar di-
20. cho azufre de sulfuro en forma de sulfuro de hidró-
geno durante la formación de la solución de bicar-
bonato-carbonato metálicos alcalinos exenta de sul-
furo, que está descarbonizada con una solución de
bisulfito metálico alcalino y/o SO_2 durante la for-
25. mación de una solución de sulfito ² y/o bisulfito
metálicos alcalinos y la liberación del dióxido de
carbono, que se emplea para la citada separación -
de azufre de sulfuro, el sulfuro de hidrógeno que
se separa con el dióxido de carbono es separado -
adecuadamente mediante conversión con SO_2 puro o
30. ₂

3 09061



- prácticamente puro en un horno de contacto, en azufre elemental, que se separa, el dióxido de carbono, con o sin SO_2 libre, que se libera del sulfuro de hidrógeno, es devuelto y utilizado de nuevo para separar azufre de sulfuro; antes de la descarbonización se aparta una porción de la solución de bicarbonato-carbonato metálicos alcalinos exenta de sulfuro, para su empleo en la preparación de licor de cocción para la operación de cocción y la pérdida de dióxido de carbono en el sistema de recuperación, causada por esta acción, se compensa mediante la adición de CO_2 al sistema. De esta manera, las pérdidas de dióxido de carbono se compensan adecuadamente debido al CO_2 absorbido en la solución de masa fundida de sosa mediante pretratamiento de ésta con gases que contienen CO_2 pobres en SO_2 en unos volúmenes de tal modo restringidos que se evita sustancialmente la repulsión de H_2S , con lo cual puede producirse la absorción del dióxido de carbono sin formaciones de tiosulfatos, aun cuando los gases contengan oxígeno.
5. 10. 15. 20. 25.

Seguidamente se describirá una versión preferida de la invención con referencia a una lámina de operaciones sucesivas mostrada en el adjunto dibujo.

En el siguiente ejemplo, se emplea sodio como base, toda indicación relativa a los gases se calcula sobre una base seca y por sodio activo se entiende sodio titulable.

30. El número 1. del dibujo indica una planta



convencional de producción de una solución de masa fundida de sosa, que se retira a través del conducto 2. Los gases residuales obtenidos durante la operación de combustión de la lejía se retiran a través de un conducto 3.

- El número de referencia 4 se refiere a una cámara precarbonizadora, que puede ser del tipo de casquete. Se introduce una solución acuosa de la masa fundida de sosa en la cámara 4 a través del conducto 2 a una velocidad de 370 litros por minuto. Esta solución tiene una temperatura de 70°C. aproximadamente y contiene sodio activo químicamente unido en una cantidad de 70 gramos por litro, expresada como óxido sódico, de manera que el sodio activo unido se pasa a través del conducto 2 a una velocidad de 26,0 kilogramos por minuto, expresado como óxido sódico. 35 gramos por litro del sodio activo y unido de la solución que pasa a través del conducto 2, expresado como óxido sódico, presenta la forma de sulfuro sódico, de manera que el sodio activo unido, en forma de sulfuro sódico, pasa a través del conducto a una velocidad de 13,0 kilogramos por minuto, expresado como óxido sódico. El residuo de sodio activo unido que fluye a través del conducto 2 es principalmente carbonato sódico que tiene 9,2 kilogramos por minuto de CO unido.

A través de un conducto 5 se suministra gas de combustión que contiene CO y pobre en SO₂ a la sección inferior de la cámara precarbonizadora

3 09061

6 FEB 1952



- 4, cuyo gas de combustión se obtiene aligerando los gases residuales, retirados a través del conducto - 3, de SO_2 , como se describe mas adelante. El gas de combustión de la cámara precarbonizadora se une a la solución entrante de masa fundida de sosa a través del conducto 2, contra el flujo, para la formación de sosa y sulfhidrato sódico, con lo que el gas de combustión es suministrado en unos volúmenes restringidos tales que se evita sustancialmente la repulsión de H_2S . La mezcla de gas residual se retira a través de un conducto 6. La solución de masa fundida de sosa tratada es liberada del fondo de la cámara precarbonizadora a través de un conducto 7, conteniendo ahora dicha solución de masa fundida de sosa 19,5 kg. por minuto de sodio activo unido y 13,8 kg. por minuto de CO_2 en forma de carbonato sódico y también 6,5 kg. por minuto de sodio activo unido, en forma de sulfhidrato sódico, sodio activo considerado como óxido sódico, y se transfiere a una cámara de reacción y repulsión, indicada por el número de referencia 8, del tipo de casquete. En la cámara 8 se introduce un flujo de dióxido de carbono que contiene una cantidad menor de dióxido de azufre, por medio de un conducto 9.
25. Esta corriente de dióxido de carbono, junto con el dióxido de carbono formado mediante la reacción entre la solución de bicarbonato-carbonato sódico y la solución de bisulfito sódico en la sección inferior de la cámara 8 (como se evidencia en lo que sigue), se eleva y reacciona en la sección -
- 30.

3 09061



superior de la cámara con solución de sulfhidrato-carbonato sódico durante la liberación y repulsión de sulfuro de hidrógeno, de manera que se encuentra presente una solución de bicarbonato-carbonato sódico exenta de sulfuro al nivel del conducto 9, cuya solución es parcialmente retirada a través del conducto 10, con una velocidad mas estrechamente determinada en 185 litros por minuto. La solución retirada contiene 13 kg. por minuto de sodio activo unido, considerado como óxido sódico, y 12,9 kg. por minuto de CO₂ en forma de carbonato y bicarbonato sódicos, que se lleva a través del conducto 10 a un recipiente de almacenamiento 11.

De la sección superior de la cámara 8 se retira una mezcla gaseosa de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, por medio de un conducto 12. Esta mezcla tiene una temperatura de 75°C. aproximadamente y fluye a una velocidad de 38 m³. por minuto, medida a una atmósfera a 0°C. La mezcla que fluye a través del conducto 12. está compuesta de un 88 % en volumen aproximadamente de dióxido de carbono y un 12 % en volumen de sulfuro de hidrógeno. La mezcla que fluye a través del conducto 12 se lleva a un refrigerador de gas 13, donde se pone en cambio térmico indirecto con agua refrigerante que se introduce a través de un conducto 14 y se retira a través de un conducto 15. La temperatura de la mezcla gaseosa de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno se reduce en el refrigerador de gas 13 a 40°C. aproximadamente y el

309061



agua condensada presente como resultado del enfriamiento se retira a través de un conducto 16. La mezcla gaseosa de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno se lleva desde el refrigerador de gas 13 a través de un conducto 17 a un compresor 18 y desde él, por medio de un conducto 19, a una planta de por sí conocida 20 para producir azufre elemental mediante la reacción entre sulfuro de hidrógeno y dióxido de azufre en una fase gaseosa. Por medio de un conducto 21 se lleva a la planta 20 un flujo de dióxido de azufre gaseoso, a una velocidad de 7,2 kg. por minuto aproximadamente.

Un flujo gaseoso consistente en dióxido de carbono y menores cantidades de dióxido de azufre y vapor de agua, sale de la planta 20 por medio del conducto 9. Este flujo tiene una temperatura de 130°C. aproximadamente y está compuesto de un 99,2% en volumen de dióxido de carbono, un 0,6 % de dióxido de azufre y un 0,2 % en volumen de sulfuro de hidrógeno, aproximadamente. Este flujo de gas se conduce a la cámara 8 por un punto en que se une a una solución de bicarbonato-carbonato de sodio exenta de sulfuro. Se retira azufre fundido de la planta 20 a una velocidad de 9,9 kg. por minuto a través de un conducto 22 y se lleva a una unidad 23 de combustión de azufre convencional, a la que se lleva también azufre de sustitución a través de un conducto 24. A través de un conducto 25 se suministra aire. La unidad 23 es de tipo convencional e incluye medios para enfriar los gases calientes forma



3 0 9 0 6 1

dos con la combustión del azufre.

- Un flujo gaseoso circula a través de un conducto 26 desde la unidad de combustión de azufre 23, cuyo flujo contiene aproximadamente un 17% en volumen de dióxido de azufre. Los gases que fluyen a través del conducto 26 son llevados a una cámara de absorción 27. El agua, a una temperatura de 12°C. aproximadamente, se lleva a la cámara de absorción 27 a través de un conducto 28. La mezcla de gas que fluye a través del conducto 26, y el agua, se ponen en contacto directo entre sí en la cámara 27, con el resultado de que una porción del dióxido de azufre en el flujo gaseoso, que pasa a través del conducto 26, se disuelve en el agua. El dióxido de azufre conteniendo agua se retira de la cámara de absorción 27 a través de un conducto 29 y se bombea mediante una bomba 30 a un recipiente de suministro 31. La solución acuosa de dióxido de azufre se transfiere desde el recipiente de almacenamiento 31 a una columna de destilación 33 a través del conducto 32. Se separa dióxido de azufre sustancialmente puro de la porción superior de la columna de destilación 33 a una velocidad de 7,2 kg por minuto a través del conducto 21. El agua se retira a través de un conducto 34.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

De la sección superior de la cámara de absorción 37 se retira un flujo de gas que contiene dióxido de azufre, a través de un conducto 35. Este flujo tiene un contenido de dióxido de azufre inferior al del flujo de gas que pasa a través del con-

30.

3 09061



- ducto 26, debido a la absorción de dióxido de azufre que tiene lugar en la cámara 27. El flujo gaseoso a través del conducto 35, que mantiene 10,0 kg. de dióxido de azufre por minuto, se lleva a una cámara de reacción 36 a la que se lleva también una solución acuosa de sulfito sódico y bi-sulfito sódico por medio de un conducto 37. La solución fluye a través del conducto 37 a una velocidad de 185 lts -
5. cámara de reacción 36 a la que se lleva también una solución acuosa de sulfito sódico y bi-sulfito sódico por medio de un conducto 37. La solución fluye a través del conducto 37 a una velocidad de 185 lts -
10. sulfito sódico en la cámara 36 a fin de formar una solución acuosa de bisulfito sódico que se retira del fondo de la cámara a través de un conducto 38 y se lleva a un tanque de almacenamiento 38 para solución de bisulfito sódico. De la sección superior de
15. la cámara 36 se retira un flujo de gas consistente principalmente en nitrógeno, a través de un conducto 40.

- Del tanque de almacenamiento 39 se retira un flujo de solución de bisulfito sódico a través de un conducto 41, teniendo dicho flujo una velocidad de 185 lts por minuto y conteniendo 70 gramos de disulfito sódico por litro, expresado como óxido sódico (235 gramos de bisulfito sódico por litro) y se lleva a la cámara 8 a través del conducto
20. 41. La solución de bisulfito sódico que penetra por el conducto 41 en la cámara 8, reacciona con la porción restante de solución de bicarbonato-carbonato sódico sustancialmente exenta de sulfuro, formada en la sección superior de la cámara 8, con lo cual
25. se libera gas dióxido de carbono y se forma una so-
- 30.

309061



- lución acuosa de sulfito sódico. Se introduce vapor de agua en el fondo de la cámara 8 a través del conducto 42 a fin de incrementar la velocidad de reacción y la repulsión del dióxido de carbono. Una porción del dióxido de carbono formado se retira de la cámara 8 a través de un conducto 43 por un punto en que el dióxido de carbono se halla exento del dióxido de azufre. Este punto se encuentra por encima del nivel en que el conducto 9 desemboca en la cámara 8. El volumen de dióxido de carbono que pasa a través del conducto 43 es aproximadamente de 2 m³. por minuto. El resto de los gases de dióxido de carbono formados pasa ascendentemente a través de la cámara 8 y se retira a través del conducto 12.
5. Del fondo de la cámara 8 se retira una solución acuosa de sulfito sódico a través del conducto 44, cuya solución fluye a una velocidad aproximada de 370 litros por minuto y contiene aproximadamente 70 gramos de sulfito sódico por litro, expresado como óxido sódico (142 gramos de sulfito sódico por litro). Esta solución pasa a través de un cambiador de calor 45 y se lleva a un recipiente de almacenamiento 46 para solución de sulfito sódico. Del recipiente 46 se retira una solución acuosa de sulfito sódico a una velocidad aproximada de 370 litros por minuto a través de un conducto 47. El flujo que sale a través del conducto 47 se divide en dos flujos parciales 48 y 49. El flujo 48 se desplaza a una velocidad aproximada de 185 litros por minuto y se lleva a una mezclador 50 al que se
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

3 09061



lleva también agua a través de un conducto 21, en cantidades requeridas que dependen del modo en que se realice el procedimiento de producción de pulpa. Además, la solución de bicarbonato-carbonato sódicos exenta de sulfuro se lleva desde el tanque de almacenamiento 11 al mezclador 50 a través de un conducto 52. La mezcla de sulfito sódico y bicarbonato-carbonato sódicos pasa a través de un conducto 53 a un tanque de almacenamiento 54 y desde este, a través de un conducto 55, para su empleo en la producción de pulpa.

La solución acuosa de sulfito sódico - que pasa a través del conducto 49 se lleva a un depurador 56 en la porción inferior del cual se introduce un flujo de gas residual a través del conducto 3, cuyo gas residual tiene una temperatura aproximada de 130°C. y contiene aproximadamente un 0,2 % en volumen de dióxido de azufre. El flujo de gas residual es lavado en el depurador 56 junto con la solución introducida de sulfito sódico al objeto de recuperar el contenido de azufre en el flujo de gas residual, mediante reacción de sulfito sódico y dióxido de azufre, para la formación de bisulfito sódico. Se retira gas del depurador 56 y una porción del mismo se lleva a través del conducto 5 a la cámara precarbonizadora 4 mientras el residuo se retira a través de un conducto 57. - La formada solución de sulfito-bisulfito sódicos - se retira a través de un conducto 58. El flujo de solución de sulfito-bisulfitos sódicos que pasa a

3 09061



través del conducto 58 se lleva a un tanque de almacenamiento 59 y se pasa luego desde él a la cámara 37 a través del conducto 37.

- En el ejemplo anteriormente descrito la
5. carbonización y sulfitación finales se llevan a cabo en una cámara 8. Sin embargo, es evidente para un experto en la materia que ambas reacciones pueden llevarse a cabo en diferentes cámaras, con lo que se disponen medios para transferir la solución
10. objeto de tratamiento desde la cámara en la que se lleva a cabo la carbonización final a la cámara en la que se realiza la sulfitación. Se comprende igualmente que pueden tratarse de acuerdo con el método
15. también soluciones de masa fundida de sodio que tengan un contenido de Na_2O superior al contenido mencionado en el ejemplo, por ejemplo de 100 a 110 gramos de Na_2O por litro.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que
25. el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suecia con fecha 7 de Febrero de 1.964 bajo el número 1504/64 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye
30. la esencia del referido invento y por lo que se so

3 09061



licita Patente de Invención por 20 años, en España
"Método de recuperación de productos químicos de -
licores residuales", caracterizándose por lo si -
guiente:

5. 1ª.- "Método de recuperación de produc -
tos químicos de licores residuales", obtenidos por
cocción de materiales fibrosos que contienen celu -
losa con sulfuro metálico alcalino o sulfito metá -
lico alcalino y bisulfito metálico alcalino y bicar -
bonato metálico alcalino y/o carbonato metálico al -
calino, que contienen licor de cocción en una ope -
ración de cocción, cuyo método se caracteriza por
la combinación consistente en que el licor residual
obtenido de la cocción es evaporado y quemado de -
una solución acuosa de masa fundida de sosa obteni -
da así, que contiene sulfuro metálico alcalino y
carbonato metálico alcalino, con recuperación de -
estos últimos.
10. 2ª.- "Método según reivindicación 1ª, ca -
racterizado porque el metal alcalino y azufre se -
recuperan haciendo que la solución de masa fundida
de sosa reaccione con un exceso de dióxido de car -
bono puro o sustancialmente puro para separar su
azufre de sulfuro en forma de sulfuro de hidrógeno
durante la formación de solución de bicarbonato-car -
bonato metálico alcalino prácticamente exenta de -
sulfuro.
15. 3ª.- Método, según reivindicación 2ª, ca -
racterizado porque, una porción de la solución de
bicarbonato-carbonato metálico alcalino exenta o
- 20.
- 25.
- 30.

3 09061



- la solución de masa fundida de sosa mediante tratamiento de ésta con un adecuado gas que contenga CO_2 y pobre en SO_2 en unos volúmenes restringidos tales que se evite sustancialmente la repulsión de H_2S .
5. 7ª.- Método, según la reivindicación 6ª, caracterizado, porque dicho gas que contiene CO_2 y pobre en SO_2 se produce llevando gases de combustión, es decir gases residuales formados en la combustión del licor residual, a través de una solución que contiene sulfito metálico alcalino.
10. 8ª.- "Método de recuperación de productos químicos de licores residuales"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.
- 15.

Esta memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 FEB. 1965

STORA KOPPARBERGS BERGSLAGS AB.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER