



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	479347	
	23 FECHA DE PRESENTACION	
	5.4.79	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.  
División de Patentes de Invención  
470.000 de 15.5.78

PATENTE DE INVENCION

A1 479.347 791201 C 10. B 53/02

20 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
<b>CADUCADO</b>			

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10B 53/02	

64 TITULO DE LA INVENCION
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA REACCION DE HIDROLISIS DE LICOR RESIDUAL QUE RESULTA DE LA REDUCCION A PASTA DE UNA ESTRUCTURA FIBROSA VEGETAL"

71 SOLICITANTE (S)
ST. REGIS PAPER COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
150 East 42nd Street - New York, N.Y. 10017 - ESTADOS UNIDOS

72 INVENTOR (ES)
John J. Watkins y Winfried G. Timpe

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

**POOR  
QUALITY**

EXTRACTO DE LA DESCRIPCION

1           La presente invención se refiere a un procedimiento  
de pretratamiento del líquido residual de obtención química de  
pasta de madera producido por la reducción a pasta de varias  
5           fibras vegetales y en el cual el licor de reducción a pasta  
contiene como ingrediente activo de reducción a pasta sodio y  
azufre, efectuándose el pretratamiento antes de someter el li  
cor residual a una reacción de hidropirólisis. Los materiales  
utilizados en el pretratamiento se obtienen a partir de los  
10           productos de reacción resultantes de la reacción de hidropiró  
lisis. El pretratamiento sirve para permitir la regeneración  
de los valores químicos inorgánicos obteniendo un licor de re  
ducción a pasta de manera cómoda y económica, y el pretrata  
miento sirve también para ajustar adecuadamente las caracterís  
ticas físicas y químicas del residuo combustible producido en  
15           la reacción de hidropirólisis. Esto se obtiene, principalmente,  
utilizando los productos que resultan de la reacción de hidro  
pirólisis.

          Se conoce en la técnica la hidropirólisis de los li  
cores de reducción a pasta gastados que resultan de la reduc  
20           ción a pasta de varias estructuras vegetales fibrosas. La hi  
dropirólisis implica el calentamiento a temperaturas y presio  
nes elevadas durante intervalos de tiempo variables del licor  
de reducción a pasta gastado o residual que da lugar a la for  
mación de un producto de reacción que incluye una mezcla de  
25           residuo combustible-pasta y varios gases orgánicos no condensa  
bles. El objeto de la hidropirólisis consiste en separar los  
elementos orgánicos de los elementos inorgánicos contenidos en  
el licor residual. Los elementos inorgánicos se utilizan nor  
malmente para la regeneración de un licor de reducción a pasta  
30           y los elementos orgánicos se emplean para la generación de ener

1 gía o la obtención de otros productos útiles. Uno de los otros  
productos útiles que pueden producirse a partir de los elemen  
tos orgánicos es el carbón activado.

5 En el procedimiento llamado de preparación de pasta  
kraft, se hace reaccionar madera de varias especies con una  
solución acuosa de hidróxido de sodio y de sulfuro de sodio,  
que son los ingredientes activos, y menores cantidades de car  
bonato de sodio, sulfato de sodio y otras sales que no sirven  
como ingredientes activos en las operaciones de preparación  
10 química de los agentes químicos de reducción a pasta. En la hi  
dropirólisis del licor residual de pasta kraft el objeto consis  
te en separar el sodio y el azufre de las materias orgánicas  
obtenidas a partir de la madera y en recuperar el sodio y el  
azufre en formas adecuadas para la regeneración de los agentes  
15 químicos de reducción a pasta.

El presente invento se refiere a un procedimiento  
para el pretratamiento del licor residual entrante procedente  
de la operación de reducción a pasta kraft con agentes quími  
cos obtenidos a partir de la reacción de hidropirólisis, de tal  
20 manera que el filtrado que se separa del residuo combustible  
producido a consecuencia de la reacción de hidropirólisis, sea  
más parecido al llamado licor verde procedente del tratamiento  
convencional. El pretratamiento del licor residual de obtención  
química de pasta de madera ajusta la naturaleza del licor ver  
de de tal manera que pueda transformarse en el llamado licor  
25 blanco. La transformación del licor verde en licor blanco se  
efectúa principalmente haciendo reaccionar cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) con  
el licor verde, que incluye carbonato de sodio y bicarbonato  
de sodio, para producir hidróxido de sodio y carbonato de cal  
30 cio.

1 El pretratamiento del licor residual de obtención  
química de pasta de madera antes de su entrada en la reacción  
de hidropirólisis afecta también las características físicas  
del residuo combustible final producido. A título de ejemplo  
5 solamente, sin el pretratamiento del presente invento, el resi  
duo combustible resultante puede ser muy difícil de manejar en  
el sentido de que puede ser muy viscoso o pegajoso. Con el pre  
tratamiento, estos problemas se evitan.

En ciertos casos, el residuo combustible, producido  
10 por la reacción de hidropirólisis, contiene un porcentaje exce  
sivo de sodio que deja demasiadas cenizas en el hogar en el  
caso de quemarlo como combustible. El presente invento descri  
be un método para generar un agente químico capaz de lavar el  
sodio del residuo combustible, siendo este producto químico el  
15 resultado de la reacción de hidropirólisis.

La presente memoria, indicando uno de los mejores  
modos de llevar a la práctica las enseñanzas de la presente in  
vención, describe esta última relacionada en particular con el  
tratamiento de licores residuales procedentes de una operación  
20 de formación de pasta kraft; sin embargo, los expertos en la  
materia observarán que la invención está igualmente relaciona  
da con mejoras introducidas en reacciones de hidropirólisis en  
las cuales se trata un licor residual que emplea compuestos de  
sodio y de azufre como agentes de reducción a pasta. Estas  
25 otras operaciones incluyen, sin carácter limitativo:

1. La operación de reducción a pasta con polisul  
furo, en la cual una parte del azufre está presente bajo la  
forma de polisulfuro,  $\text{Na}_2\text{S}_x$ .
2. Operación de reducción a pasta con pretratamien  
30 to con sulfuro de hidrógeno, en la cual una parte del azufre

1 en forma de gas sulfuro de hidrógeno está impregnada en la ma  
dera antes del calentamiento con un agente alcalino.

3. Operación de reducción a pasta, con sulfito en  
la cual la mezcla de pasta contiene sulfito de sodio y dióxido  
5 de azufre libre. Pueden utilizarse elementos básicos distintos  
del sodio, tales como calcio, magnesio o amoníaco.

4. Operación de reducción a pasta con bisulfito,  
que utiliza bisulfito de sodio (o de calcio, magnesio, amonía  
co) y ningún exceso de dióxido de azufre.

10 5. Operación semiquímica con sulfito neutro. Se  
utiliza sulfito de sodio (o de magnesio, amoníaco), tamponado  
con carbonato de sodio.

6. Operación semiquímica de licor verde, que utili  
za carbonato de sodio y sulfuro de sodio.

15 Todas las operaciones de reducción a pulpa menciona  
das más arriba, así como numerosas otras variantes y operacione  
nes híbridas puede utilizarse para transformar en pulpa materia  
les distintos de la madera. El material inicial puede ser baga  
zo de caña de azúcar, paja, cañas, hierbas, lino o cualquier  
20 estructura fibrosa vegetal. En cualquier caso, la formación de  
la pulpa da lugar a la obtención de un licor residual que con  
tiene materia orgánica disuelta, así como los elementos cons  
titutivos de la solución de reducción a pulpa. La hidropirólis  
sis es aplicable al tratamiento de todos los licores residua  
25 les, y las mejoras descritas en la presente memoria son aplica  
bles en todos los casos a los licores residuales mencionados.

La invención podrá entenderse más claramente leyendo  
la siguiente descripción y reivindicaciones, tomadas conjuntame  
mente con los dibujos adjuntos, en los cuales:

30 la figura 1 es un organigrama que ilustra cómo se

1 efectúa el pretratamiento del licor residual de obtención quí  
mica de pasta de madera procedente de una operación de prepa  
ración de pasta de madera kraft con un material obtenido a par  
tir de la reacción de hidropirólisis y que incluye el lavado  
5 con ácido del residuo combustible para reducir el contenido de  
sodio;

la figura 2 es un organigrama similar a la figura 1,  
que representa un modo de realización del invento que omite  
el lavado con ácido del residuo combustible;

10 la figura 3 es un organigrama que ilustra una modifi  
cación de la invención que se ilustra en las figuras 1 y 2 y  
representa una mejora en el sistema de reducción de presión que  
sirve para reducir la presión del material que sale del reac  
tor de hidropirólisis, estando omitida en la figura 3 la opera  
15 ción de lavado con ácido del residuo combustible; y

la figura 4 es un organigrama que combina el sistema  
de reducción de presión representado en la figura 3 y el lava  
do con ácido del residuo combustible que se ilustra en la fi  
gura 1.

20 Las mejoras a las cuales se refiere el presente in  
vento se describirán particularmente conjuntamente con el pre  
tratamiento del licor residual de obtención química de pasta  
de madera (llamado a continuación licor negro) procedente de  
la operación de obtención de pulpa kraft antes de someter el  
25 licor a una reacción de hidropirólisis. El tratamiento se efec  
túa con los materiales obtenidos a partir de los productos de  
la reacción de hidropirólisis. En la operación descrita en el  
organigrama de la figura 1, el licor residual negro procedente  
de una instalación de preparación de pulpa kraft con un conte  
30 nido de aproximadamente 25% se trata mezclándolo con una solu

1 ción de  $\text{NaHSO}_3$ - $\text{Na}_2\text{SO}_3$  que sale de la fase de lavado con ácido  
del sistema de filtración y lavado con ácido. A continuación  
se introduce el licor negro en un sistema de cambio térmico  
bajo una presión de aproximadamente  $210 \text{ kg/cm}^2$  (3000 libras/  
5  $\text{pulg}^2$ ), se calienta a una temperatura incluida en la gama de  
 $332,2^\circ\text{C}$  a  $337,7^\circ\text{C}$  ( $630$  a  $640^\circ\text{F}$ ), se hace reaccionar, se enfría  
a  $121,1^\circ\text{C}$  ( $250^\circ\text{F}$ ) aproximadamente, y se separa en vapor y en  
producto constituido por una suspensión de residuo combustible.  
El producto constituido por suspensión de residuo combustible  
10 se separa a continuación en residuo combustible y líquido (fil-  
trado) y a continuación se lava el residuo combustible dos ve-  
ces con agua y una vez con la corriente ácido que sale del sis-  
tema de recuperación de azufre.

El producto en forma de vapor se separa en un conden  
15 sado y un gas. El gas se quema a continuación de tal manera,  
que sea posible recuperar energía y azufre. El líquido (sepa-  
rado del residuo combustible) puede enviarse a un clarificador  
a partir del cual se obtiene un filtrado esencialmente exento  
de carbono no disuelto, que se reconstituye a continuación para  
20 obtener un licor eficaz para la reducción a pulpa.

Haciendo referencia particular al organigrama que  
se representa en la figura 1, se observará que el licor negro  
residual procedente de una operación de preparación de pulpa  
kraft se introduce por 21 en un depósito de tratamiento 20 el  
25 cual está sometido a una agitación y a partir del cual se in-  
troduce el licor negro (por 25) en el reactor de hidropirólisi-  
sis 30 por medio de una bomba de transferencia 22, de una bom-  
ba de alta presión 24 a través de un cambiador térmico cruza-  
do 26 y un precalentador 28. Las condiciones y los parámetros  
30 de la reacción de hidropirólisis propiamente dicha son bien

1 conocidos por los expertos en la materia y se describen en la  
patente de los Estados Unidos n° 3.762.989 del 2 de Octubre  
de 1963, a nombre de Winfried G. Timpe. Los parámetros y la  
descripción de esta patente se incorporan aquí a título ilus  
5 trativo de la hidropirólisis del licor residual negro proceden  
te de una operación de formación de pulpa kraft. El licor re  
sidual negro entrante se pretrata en el depósito de tratamien  
to 20 con las sustancias químicas procedentes de la reacción  
de hidropirólisis. Estos agentes químicos de pretratamiento  
10 se describirán en lo que sigue.

En circunstancias normales, el licor negro residual  
que penetra en el sistema a partir del molino de pasta kraft  
procederá del espumador de jabón y tendrá normalmente una tem  
peratura incluida entre 82,2°C y 93,3°C aproximadamente (180  
15 y 200°F). El material de pretratamiento del licor negro resi  
dual se añade en el depósito de tratamiento 20. Es preferible  
que el depósito de tratamiento esté diseñado para facilitar un  
tiempo de permanencia del orden de 30 minutos para el pretrata  
miento del licor negro residual. La bomba de alta presión 24  
20 está diseñada para aumentar la presión del licor negro resi  
dual pretratado hasta un valor incluido en la gama de 70 a  
245 kg/cm<sup>2</sup> (1.000 a 3.500 libras/pulg<sup>2</sup>). La presión de funcio  
namiento se controla de modo que sea superior a la presión del  
vapor saturado a la temperatura de funcionamiento elegida con  
25 el fin de impedir la vaporización del líquido. El cambiador tér  
mico 26 utiliza la corriente de producto procedente del reac  
tor de hidropirólisis 30 para elevar la temperatura del licor  
negro residual entrante a un valor intermedio, mientras que  
un precalentador final 28 sirve para elevar la temperatura del  
30 licor negro residual al valor de la temperatura de reacción,

1 la cual está incluida en la gama de 254,4 a 371,1°C (490 a  
700°F) y preferentemente en una gama de 332,2 a 337,7°C (630  
a 640°F).

5 El reactor 30 ha sido indicado solamente de manera  
general en el organigrama, y el tipo preferido de reactor es  
un reactor de circulación tubular; sin embargo, puede utilizar  
se igualmente un reactor con depósito provisto de agitador o  
una pluralidad de estos reactores en serie. La corriente de ma  
terial que penetra en el reactor puede estar a una temperatura  
10 de 321,1°C (610°F) aproximadamente, y a esta temperatura, nor  
malmente, la velocidad de reacción es suficientemente rápida  
para asegurar un tiempo de permanencia razonable. El tiempo  
de permanencia preferido del licor negro en el interior de la  
zona de reacción es del orden de 3 minutos a 3 horas para obte  
15 ner los resultados precisos.

El producto de reacción que sale del reactor 30 atra  
viesa el cambiador térmico 26 por medio de 31, para calentar  
el licor negro residual entrante que se desplaza hasta el reac  
tor de hidropirólisis 30, y a partir de este punto atraviesa  
20 un refrigerador de pasta 32 y es enfriado por medio de agua de  
refrigeración que atraviesa el refrigerador por intercambio  
térmico de la manera indicada. La temperatura es reducida a  
una gama de 65,5°C a 148,8°C (150 a 300°F) bajo una presión  
constante que es aproximadamente la del reactor 30. El produc  
25 to de reacción incluye una mezcla de residuo combustible-pasta  
así como gases orgánicos no condensables que se forman durante  
la reacción de hidropirólisis. A continuación, la corriente de  
producto de reacción atraviesa una válvula reductora de presión  
34 y penetra en un separador de gases vaporizados 36. A título  
30 de ejemplo, la corriente de productos de reacción mientras pa

1 sa a través de la válvula reductora de presión 34, ve su pre  
sión disminuida desde aproximadamente  $196 \text{ kg/cm}^2$  hasta aproxi  
madamente  $0,28 \text{ kg/cm}^2$  ( $2.800$  a  $4$  libras/pulg<sup>2</sup>). La acción de  
la válvula reductora de presión 34 está controlada normalmente  
5 por medio de la detección de la presión de la corriente de li  
cor negro residual entre la bomba de alta presión 24 y el reac  
tor 30. El separador de gases vaporizados 36 debe funcionar a  
la presión atmosférica y, por consiguiente, cuando el producto  
de reacción penetra en el separador 36 se vaporiza a la presión  
10 atmosférica y la mezcla de residuo combustible-pasta que sale  
del fondo del separador de gases vaporizados 36 a través de la  
tubería 45 se enfría hasta una temperatura del orden de apro  
ximadamente  $100^\circ\text{C}$  ( $212^\circ\text{F}$ ). Los gases no condensables que se  
forman en la reacción de hidropirólisis, así como una cierta  
15 cantidad de vapor de agua salen por la parte superior del se  
parador de gases vaporizados 36 a través de la tubería 47.  
Por tanto, es conveniente que exista algún tipo de separador  
de gases vaporizados interpuesto para recibir estos vapores y  
condensar todos los materiales condensables (tales como agua)  
20 que son arrastrados por los vapores. Este separador de vapores  
no ha sido representado en la figura 1, pero los peritos en  
la materia entienden su funcionamiento.

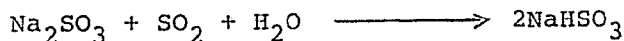
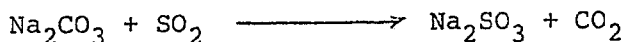
Una parte de los gases orgánicos no condensables pro  
ducidos en la reacción de hidropirólisis, que pasan por la par  
25 te superior se queman en 39 dentro del precalentador 28 y sir  
ven para añadir energía suplementaria al licor negro residual  
de modo que tenga la temperatura de reacción deseada en el mo  
mento de su entrada en el reactor 30. El resto de los gases  
se queman en una caldera para producir vapor. La combustión  
30 de estos gases no condensables produce una mezcla de gases que

1 incluye dióxido de sulfuro, dióxido de carbono y nitrógeno.  
Los gases orgánicos no condensables que salen por la parte su  
perior del separador de gases vaporizados 36 y que llegan al  
precalentador 28 incluyen metano, etileno, etano, sulfuro de  
5 hidrógeno, propano,  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ .

Los gases de combustión que se obtienen en 39 dentro  
del precalentador 28 son transportados por la tubería 42 y pe  
netran por la parte inferior de un dispositivo de absorción de  
 $\text{SO}_2$  41. Estos gases incluyen  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , y  $\text{N}_2$ . El dispositivo de  
10 absorción de  $\text{SO}_2$  será algún tipo de torre de contacto satis  
factorio para absorber el gas  $\text{SO}_2$  en solución de lavado concen  
trada procedente de la extremidad de suministro de residuo com  
bustible-pasta del sistema. Teóricamente, tanto una torre con  
relleno como una torre del tipo de bandejas es satisfactoria  
15 para obtener este resultado final.

La mezcla de residuo combustible-pasta que sale del  
fondo del separador de gas residual 36 es transportada por me  
dio de la tubería 45 hasta un primer filtro de vacío 44 donde  
se separa el filtrado del residuo combustible a través de 52.  
20 El filtrado procedente del filtro 44 incluye una solución con  
centrada constituida por  $\text{Na}_3\text{CO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$ . El residuo combusti  
ble se lava con agua procedente de la tubería 46 la cual pro  
cede de una fuente de agua fresca que lava el residuo combusti  
ble en un segundo filtro 48. El lavado del residuo combustible  
25 en el primer filtro 44 produce un filtrado débil que tiene los  
mismos componentes químicos que el filtrado procedente de la  
tubería 52, y este filtrado es transportado por la tubería 49  
hasta la parte superior del dispositivo de absorción de  $\text{SO}_2$  41  
donde se mezcla con los gases de  $\text{SO}_2$  procedentes del precalen  
30 tador 28. El mezclado de los gases de  $\text{SO}_2$  con el filtrado dé

1 bil procedente del filtro 44 se efectúa generalmente por medio de la siguiente reacción:



5 Este filtrado débil tratado con  $\text{SO}_2$  se extrae a continuación de la parte inferior del dispositivo de absorción de  $\text{SO}_2$  por medio de la tubería 50 y se introduce en lo que se llama aquí tanque de pulpa de nuevo batido con ácido 51, que recibe también el residuo combustible procedente del filtro 10 44. El depósito de pulpa de nuevo batido con ácido 51 está agitado mecánicamente y el objeto de la mezcla del residuo combustible con el material descrito más arriba procedente del dispositivo de absorción de  $\text{SO}_2$  consiste en eliminar el sodio contenido en el residuo combustible. Se separa el sodio del residuo 15 combustible porque en caso de que el contenido de sodio del residuo combustible sea muy elevado y se utilice el residuo combustible, el resto del sodio reduce la cantidad de cenizas producidas por la combustión del residuo combustible.

20 La mezcla de residuo combustible-pasta procedente del depósito de pulpa de nuevo batido con ácido se transfiere a continuación por medio de la tubería 53 al segundo filtro 48 donde se separa el filtrado del residuo combustible y se lava el residuo combustible de nuevo con agua fresca y se conduce a la siguiente fase de tratamiento. El filtrado que atraviesa 25 el segundo filtro 48 es transferido por la tubería 55 al depósito de pulpa de nuevo batido con ácido 51. El residuo combustible con negro residual entrante que es transportado a continuación hasta el reactor 30 donde se somete a la reacción de hidropirólisis. El mecanismo de la separación del sodio del residuo 30 combustible en el depósito de pulpa de nuevo batido con ácido 51

POOR  
QUALITY

1 es esencialmente una reacción del bisulfito de sodio producido  
en el dispositivo de absorción de  $\text{SO}_2$  con un grupo "sodio" del  
residuo combustible, para transformar el grupo "sodio" del re  
siduo combustible en un grupo "OH" con la transformación subsi  
5 guiente del bisulfito de sodio en sulfito de sodio.

El motivo del pretratamiento del licor negro resi  
dual antes de su entrada en la reacción hidropirólisis consis  
te en hacer que la concentración de  $\text{Na}_2\text{S}$  del filtrado que sale  
del filtro 44 a través de 52 se eleve hasta un nivel aceptable  
10 para que mediante adición de los agentes químicos adecuados,  
el filtrado procedente de 44 pueda ser transformado de licor  
verde en licor blanco adecuado para la reducción a pasta de pro  
ductos a base de madera de acuerdo con la tecnología de reduc  
ción a pasta kraft. La transformación del filtrado procedente  
15 del filtro 44 se efectúa esencialmente haciendo reaccionar cal  
con el filtrado. En circunstancias normales, tan solo un 85%  
aproximadamente del sulfuro necesario para el pretratamiento  
es producido quemando los gases orgánicos no condensables en  
39. Los 15% suplementarios que se necesitan pueden añadirse a  
20 la corriente de gas en la tubería 47 bajo la forma de azufre  
elemental, el cual puede también quemarse en 39.

El concepto de absorción directa del gas  $\text{SO}_2$  resul  
tante de la combustión de varios gases conteniendo azufre en  
el licor negro residual puede utilizarse para el tratamiento  
25 del licor, pero este concepto es indeseable porque es preciso  
absorber también dióxido de carbono en los gases de combustión  
y esto es indeseable debido a que si se absorbe dióxido de  
carbono se reduce el pH que tiende a precipitar la lignina de  
la solución. Cuando esto ocurre, la lignina tiende a atascar  
30 la tubería, lo cual es indeseable.

1 De acuerdo con el presente modo de realización, se evita la presencia en el licor negro del dióxido de carbono producido en la combustión dentro del precalentador 28, porque cuando los gases de combustión son conducidos al dispositivo de absorción de SO<sub>2</sub>, el dióxido de carbono sale simplemente por la chimenea 43 del dispositivo de absorción debido a que no es absorbido en el filtrado débil procedente del filtro 44 a través de la tubería 49.

10 Para ayudar los expertos en la materia a llevar a la práctica la invención, se da más abajo en la Tabla I un balance de los materiales en varios emplazamientos del organigrama de la figura 1. Este balance de los materiales corresponde a un pH de 3,1 en el líquido que fluye por las tuberías 50 y 55. Este balance de los materiales cambiará si se cambia el pH de la corriente 50. Las cantidades mencionadas se indican en porcentaje en peso.

TABLA I

	Emplazamiento	Sólidos	Na	S	C	Circulación total	
						kg/hora	(lbs/hora)
20	21	25,00	5,55	0,79	10,70	181,2	(400,00)
	55	11,10	2,96	4,14	0,83	29,88	(65,97)
	25	23,03	5,20	1,27	9,31	211,08	(465,97)
	49	10,03	3,01	1,37	1,22	30,70	(67,78)
	42	93,41	--	2,51	2,25	45,93	(101,41)
25	43	91,09	--	0,005	2,45	45,93	(101,41)
	50	13,49	3,01	5,12	0,92	30,70	(67,78)
	31	23,03	5,19	1,27	9,31	211,08	(465,97)
	47	--	--	--	--	5,42	(11,97)
	45	22,07	5,25	0,78	8,96	205,66	(454,00)

30 Por tanto, se observará en la siguiente descripción

1 tomada conjuntamente con la figura 1 que dentro del sistema  
cerrado que se describe, se ha proporcionado un dispositivo  
nuevo para el pretratamiento del licor negro residual que de  
be someterse a la reacción de hidropirólisis, produciendo di  
5 cho pretratamiento un filtrado que puede ser tratado adecuada  
mente para que esté en condiciones de ser utilizado como agen  
te químico de reducción a pulpa y, también, para ajustar las  
características del residuo combustible producido en la reac  
ción de hidropirólisis de tal manera que se presente bajo la  
10 forma más adecuada. Este concepto se lleva a la práctica toman  
do los gases orgánicos no condensables que resultan de la reac  
ción de hidropirólisis, quemándolos para producir calor que  
puede ser utilizado para elevar la temperatura del licor negro  
hasta la temperatura de reacción de hidropirólisis, y a conti  
15 nuación conduciendo los gases de combustión hasta un dispositi  
vo de absorción donde se absorbe  $SO_2$  en un filtrado que resul  
ta del lavado del residuo combustible producido en la reacción  
de hidropirólisis. Esta absorción produce una mezcla de bisul  
fito de sodio y de sulfito de sodio que se introduce directa  
20 mente en el licor negro residual para pretratar éste, o que se  
utiliza antes de la introducción en el licor negro residual  
mezclándola con el residuo combustible con el fin de reducir  
el contenido de sodio del residuo combustible y que se introdu  
ce a continuación en el licor residual negro para su pretrata  
25 miento.

La figura 2 de los dibujos es una ilustración de la  
presente invención en la cual el contenido de sodio del resi  
duo combustible producido es tal que su nivel sea aceptable.  
En este caso, no es preciso lavar el residuo combustible con  
30 el producto obtenido en el dispositivo de absorción de  $SO_2$ , y

1 en estas circunstancias el bisulfito de sodio producido en el  
dispositivo de absorción de  $\text{SO}_2$  41 se introduce directamente  
en el licor negro residual del depósito de tratamiento 20 por  
medio de la tubería 58. En este caso, el organigrama de la fi  
5 gura 2 difiere de la figura 1 en que el depósito de pulpa de  
nuevo batido con ácido 51 y el segundo filtro 48 han sido su  
primidos. En otros aspectos, el sistema es el mismo porque el  
producto de residuo combustible-pasta procedente de la parte  
inferior del separador de gases vaporizados 36 es conducido di  
10 rectamente al filtro 44, produciendo un filtrado de la manera  
indicada. El residuo combustible separado del filtrado se lava  
con agua fresca produciendo así un filtrado débil que se trans  
porta hasta el dispositivo de absorción de  $\text{SO}_2$  41 por medio de  
la tubería 49, y en este dispositivo de absorción absorbe el  
15  $\text{SO}_2$  procedente del precalentador 28 y reacciona con él para  
producir el bisulfito de sodio.

El organigrama de la figura 3 ilustra una mejora in  
troducida en los procedimientos que se ilustran en las figuras  
1 y 2 y se comparará preferentemente con el organigrama de la  
20 figura 2 para facilitar el entendimiento de las mejoras intro  
ducidas en la figura 3. La mejora de la figura 3 está relacio  
nada con el sistema de reducción de presión que sirve para re  
ducir a la presión atmosférica el producto de reacción de re  
siduo combustible-pasta que sale del reactor 30. El sistema de  
25 la figura 3 mejora la composición de la mezcla de residuo com  
bustible-pasta que, en la figura 2, sale del separador de gas  
vaporizado 36 a través de la tubería 45. La mejora que da lugar  
al procedimiento que se ilustra en las figuras 3 y 4 produce  
resultados ventajosos ya que disminuye el contenido de carbono  
30 orgánico en el filtrado que se regenera para producir un licor

1 de reducción a pasta kraft y, también, reduce el nivel de bi  
carbonato de sodio en el filtrado. Además, el nivel de azufre  
se reduce en el residuo combustible, lo que es muy ventajoso  
porque, cuando se utiliza el residuo combustible para quemarlo,  
5 la cantidad de  $SO_2$  resultante de la combustión disminuye.

Haciendo referencia particular a la figura 3, se ve  
que se han aplicado a los componentes de esta figura los mis  
mos números de identificación que a los componentes de las fi  
guras 1 y 2 que son idénticos; sin embargo, cuando se han in  
10 troducido variaciones de estructura, se han empleado nuevos  
números de identificación.

Se observará que el producto de reacción que sale  
del reactor de hidropirólisis 30 es transferido por medio de  
la tubería 61 al interior del cambiador térmico 26 en el cual  
15 una parte de su calor es transmitida al licor negro residual,  
antes de que este último sea sometido a la reacción de hidro  
pirólisis. El cambiador térmico que se representa aquí es li  
geramente diferente del que se ilustra en las figuras 1 y 2,  
pero para todos los efectos y todos los objetos es idéntico y,  
20 por tanto, se ha utilizado el mismo número de referencia para  
identificar este elemento.

Después de que el producto de reacción ha salido del  
cambiador térmico 26 se desplaza hasta la primera válvula re  
ductora de presión 62 a partir de la cual penetra en un sepa  
25 rador de gases vaporizados 64 que se llama a continuación de  
pósito de vapores. Una reducción de temperatura y presión se  
produce cuando los productos de reacción pasan a través de la  
primera válvula reductora de presión y penetran en el separador  
de gases vaporizados 64. La reducción de temperatura es del or  
30 den de 0 a 222°C (0 a 400°F) y la reducción de presión es del

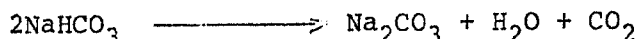
1 orden de 35 a 210 kg/cm<sup>2</sup> (500 a 3.000 lbs/pulg<sup>2</sup>) según la pre-  
sión de la reacción de hidropirólisis que se efectúa en el reac-  
tor 30. Cuando los productos de reacción penetran en el separa-  
dor de gases vaporizados 64 a las altas temperaturas indicadas  
5 y solamente con una reducción de presión parcial, se producen  
una importante vaporización de los productos de reacción así  
como una reacción de calcinación húmeda del bicarbonato de so-  
dio. La vaporización y la reacción de calcinación húmeda redu-  
cen la temperatura de la manera indicada más arriba.

10 Los vapores que se forman en la parte superior se  
conducen por la tubería 63 hasta la segunda válvula reductora  
de presión 70. A veces es aconsejable reducir la temperatura  
de los vapores y, cuando es preciso enfriar el vapor, se inter-  
cala en la tubería 63 un refrigerador 67. La segunda válvula  
15 reductora de presión 70 reduce la presión del vapor hasta apro-  
ximadamente el valor de la presión atmosférica en un condensa-  
dor 72, y el condensador 72 sirve para separar los gases no  
condensables de los líquidos condensables constituidos princi-  
palmente por agua. Los gases no condensables son transmitidos  
20 a continuación por la tubería 47 al precalentador 28 donde se  
queman en 39 de la manera indicada en la descripción de las fi-  
guras 1 y 2.

Los residuos que se acumulan en la parte inferior del  
separador de gas vaporizado 64 que están constituidos princi-  
25 palmente por la mezcla de residuo combustible-pasta son trans-  
portados por la tubería 68 y, preferentemente, a través del  
cambiador térmico 26 para ayudar a calentar el licor negro re-  
sidual entrante antes de su introducción en el reactor de hi-  
dropirólisis 30. Después del cambiador térmico, la mezcla de  
30 residuo combustible-pasta se enfría a la temperatura deseada

1 en un refrigerador de pasta 32, hasta una temperatura del or  
den de 48,88 a 100°C (120 a 212°F). A continuación, la mezcla  
de residuo combustible-pasta se hace pasar a través de la ter  
cera válvula reductora de presión 79 y se introduce en el fil  
5 tro de vacío 44 donde se separa el filtrado del residuo combus  
tible, y se lava el residuo combustible con agua fresca.

El sistema reductor de presión que se ilustra en la  
figura 3 actúa a altas temperaturas (204,4 a 371,1°C -400 a  
700°F) y a altas presiones (70 a 420 kg/cm<sup>2</sup> -1.000 a 6.000 lbs/  
10 pulg<sup>2</sup>). Estas altas temperaturas y la reducción de presión par  
cial producen la vaporización y una reacción de calcinación hú  
meda parcial. Parece que la vaporización separa los elementos  
orgánicos volátiles y los compuestos de azufre volátiles de  
la pasta. La calcinación húmeda descompone el bicarbonato de  
15 sodio de la pasta en carbonato de sodio. La alta temperatura  
de la reducción inicial de presión hace que la reacción de cal  
cinación húmeda se efectúe muy rápidamente. SE cree que la  
reacción de descomposición principal es la siguiente:



20 Como se ha indicado más arriba, esta operación de va  
porización y esta calcinación húmeda mejoran el filtrado y el  
residuo combustible obtenidos, porque el carbono orgánico y el  
bicarbonato de sodio contenidos en el filtrado disminuyen mu  
cho y se reduce el nivel de azufre en el residuo combustible.

25 Estas mejoras son importantes en un sistema de recu  
peración por hidropirólisis, porque es conveniente eliminar la  
máxima cantidad de carbono orgánico y de bicarbonato de sodio  
del líquido madre filtrado (filtrado). Se hace volver el fil  
trado al molino para su tratamiento con el objeto de regenerar  
30 lo en un licor de reducción a pasta y la reducción del nivel

1 de bicarbonato disminuye el grado de tratamiento que ha de ser  
empleado para regenerar el filtrado con el objeto de obtener  
un licor de reducción a pasta. Los elementos orgánicos conte  
5 nidos en el filtrado conducen a una recirculación innecesaria  
de materiales y éste es el motivo de la reducción de los ele  
mentos orgánicos. La reducción del nivel de azufre del residuo  
combustible es particularmente conveniente cuando el residuo  
combustible se utiliza quemándolo.

Una operación típica que utiliza el sistema de reduc  
10 ción de presión modificado que se representa en la figura 3,  
se ilustra en la Tabla II que sigue. En este caso, no se ha  
producido ninguna reducción de temperatura de la pasta antes  
de la reducción de presión inicial, y la temperatura era del  
orden de 315,5°C (600°F). Se redujo la presión a 70 kg/cm<sup>2</sup>  
15 (1.000 lbs/pulg<sup>2</sup>) en el depósito de vaporización, partiendo  
de una presión de 175 kg/cm<sup>2</sup> (2.500 lbs/pulg<sup>2</sup>). La vaporiza  
ción y la calcinación húmeda redujeron la temperatura de la  
pasta en 27,7°C (50°F). La operación de vaporización concen  
tró la pasta pero el filtrado todavía presentaba una reducción  
20 de 1,7% del carbono orgánico y una descomposición superior al  
20% del bicarbonato de sodio en carbonato de sodio. El residuo  
combustible tenía un nivel de azufre reducido en un 17,9%.

TABLA II

Sin Reducción de Presión de la Figura 3

25	Filtrado	- 2,37% de carbono orgánico
	Filtrado	- 50,88 g/l de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	Filtrado	- 71,57 g/l de NaHCO <sub>3</sub>
	Residuo combustible	
	no lavado	- 3,13% de azufre (DWB)

1

TABLA II (Continuación)

Con reducción de presión de la Figura 3

	Filtrado	- 2,33% de carbono orgánico
	Filtrado	- 76,32 g/l de $\text{Na}_2\text{CO}_3$
5	Filtrado	- 56,50 g/l de $\text{NaHCO}_3$
	Residuo combustible no lavado	- 2,57% de azufre (DWB)

La figura 4 ilustra el sistema de reducción de presión que se representa en la figura 3; sin embargo, ilustra la incorporación del sistema de reducción de presión en el sistema que se encuentra en la figura 1, concretamente el lavado con ácido del residuo combustible que se produce en la reacción de hidropirólisis, efectuándose el lavado con ácido por medio del bisulfito de sodio producido en el sistema de absorción de  $\text{SO}_2$  41. En todos los demás aspectos, el sistema de reducción de presión funciona de la misma manera que el sistema representado en la figura 3, y el lavado con ácido del residuo combustible se efectúa como se ilustra en la figura 1.

Por tanto, los expertos en la materia observarán fácilmente que la presente invención describe un procedimiento original y el sistema correspondiente para el pretratamiento del licor negro residual procedente de una operación en la cual varias fibras vegetales pueden ser digeridas por un licor de reducción a pasta, siendo los ingredientes activos principales del licor de reducción a pasta sodio y azufre. El licor negro residual es tratado adecuadamente por los agentes químicos producidos bajo la forma de productos de la reacción de hidropirólisis y, por medio de los agentes químicos de pretratamiento de reducción a pasta este licor puede ser regenerado más fácil y económicamente, y la naturaleza física y química

1 del residuo combustible y de los productos obtenidos a con-  
tinuación a partir del residuo combustible puede ser contro-  
lada dentro de límites aceptables.

5 Aunque se haya ilustrado y descrito un modo de reali-  
zación preferido del invento, se entiende que esta descrip-  
ción tiene solamente un carácter ilustrativo y de ninguna  
manera limitativo.

En resumen, la presente patente de invención que se  
solicita deberá recaer sobre las siguientes:

10

REIVINDICACIONES

15

1. Mejoras introducidas en la reacción de hidropiró-  
lisis de licor residual que resulta de la reducción a pasta  
de una estructura fibrosa vegetal, cuya reacción de hidropi-  
rólisis incluye el calentar el licor a alta temperatura y  
presión para producir un producto de reacción que incluye  
una mezcla residual combustible-pasta, caracterizadas dichas  
mejoras porque se reduce el contenido de carbono orgánico y  
bicarbonato de sodio del líquido que compone la mezcla de re-  
siduo combustible-pasta y se reduce el contenido de azufre  
del combustible residual, comprendiendo las etapas de:

20

introducir el producto de reacción en una primera cámara de  
separación a través de una primera válvula reductora de pre-  
sión, para reducir la presión en una primera cantidad y don-  
de los vapores se escapan por la parte superior y la mezcla  
25 residual combustible-pasta se separa desde el fondo, trans-  
portándola a un primer filtro a través de otra válvula re-  
ductora de presión que reduce la presión a aproximadamente  
la presión atmosférica y en dicho primer filtro el combusti-  
ble residual se separa de la suspensión para producir un  
30 filtrado que se emplea en la preparación de un licor de re-

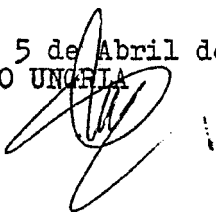
1 ducción a pasta.

2. Mejoras según la reivindicación 1, donde los vapores que salen por la parte superior desde la primera cámara de separación se introducen en una segunda cámara de  
5 separación a través de una segunda válvula reductora de presión con el fin de reducir la presión en una segunda cantidad hasta aproximadamente la presión atmosférica, escapándose los gases orgánicos no condensables por la parte superior de la segunda cámara de separación mientras los materiales condensables se extraen de la parte inferior de esta  
10 cámara.

3. Mejoras según la reivindicación 2, donde el licor negro residual procede de una operación de reducción a pasta - Kraft y donde la reacción de hidropirólisis se realiza a una  
15 temperatura incluida entre aproximadamente 254°C y 371°C y a una presión incluida aproximadamente entre 70 y 245 Kg/cm<sup>2</sup> y durante un tiempo de 3 minutos a 3 horas.

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:  
20 MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA REACCION DE HIDROPIROLISIS DE LICOR RESIDUAL QUE RESULTA DE LA REDUCCION A PASTA DE UNA ESTRUCTURA FIBROSA VEGETAL.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintitres páginas mecanografiadas  
25

Madrid, 5 de Abril de 1979  
BERNARDO UNGERIA  
P.P.  


30

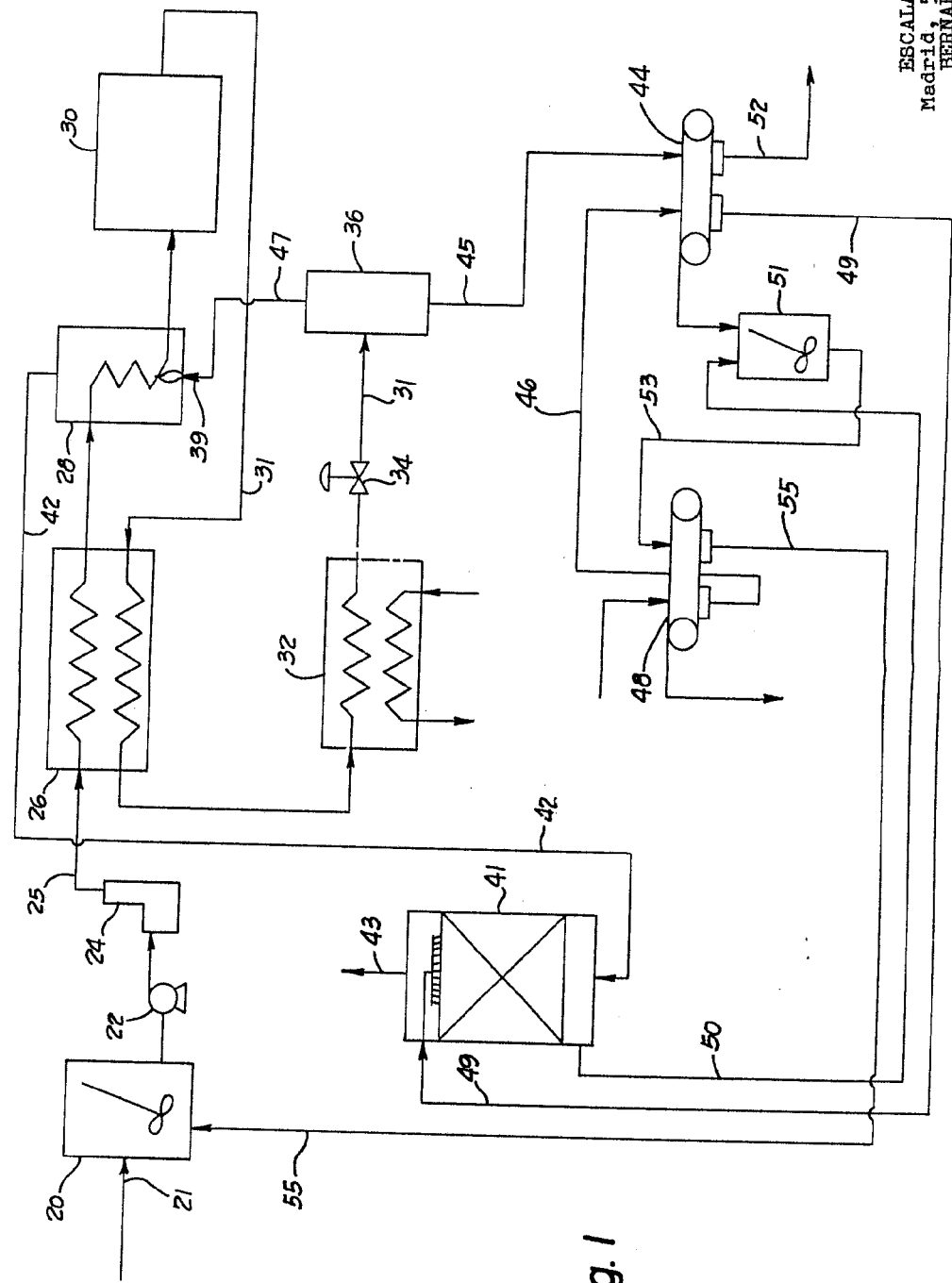


Fig. 1

ESCALA VARIABLE  
 Madrid, 5 de Abril 1.979  
 BERNARDO UNGERDA  
 P.P.

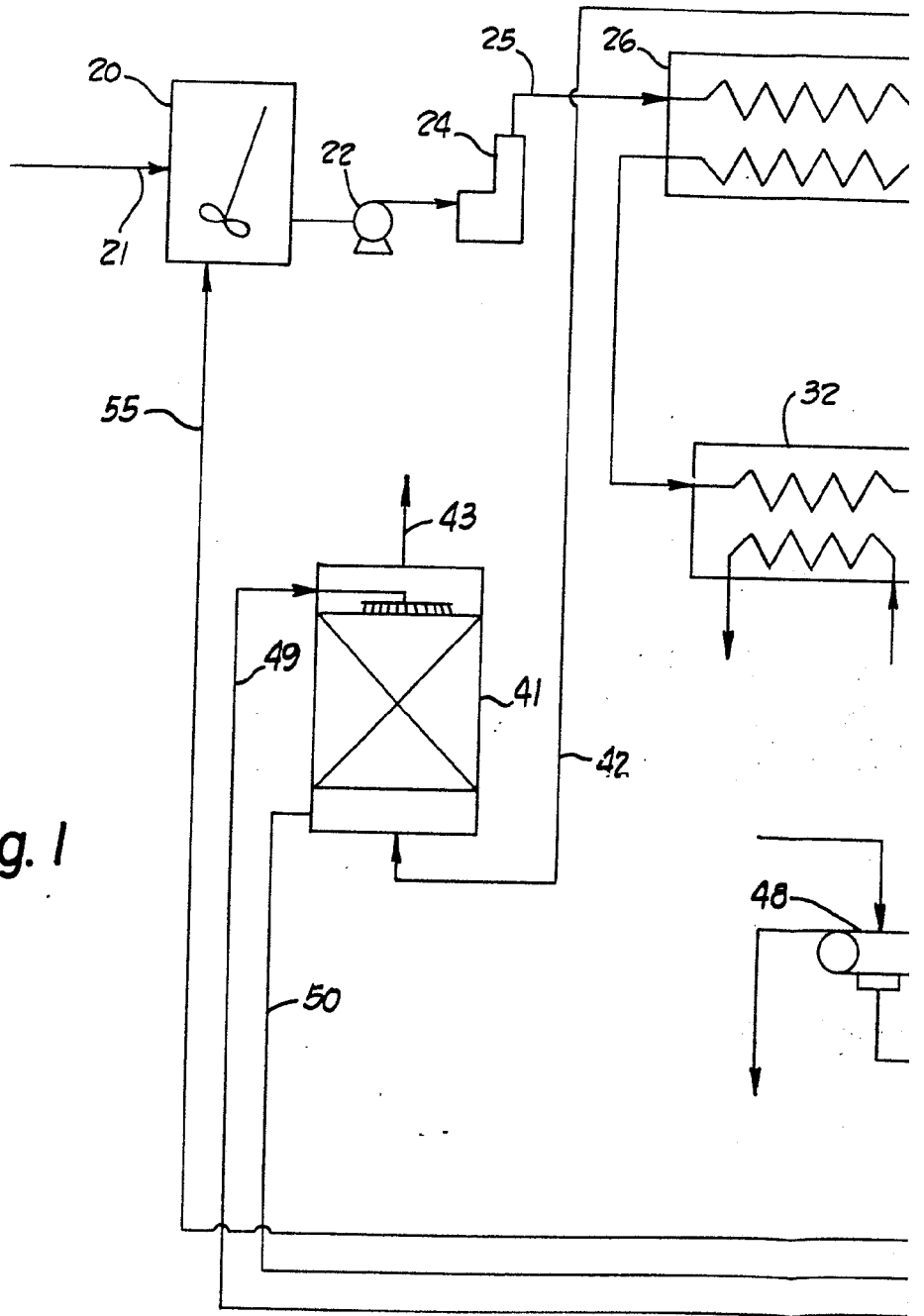
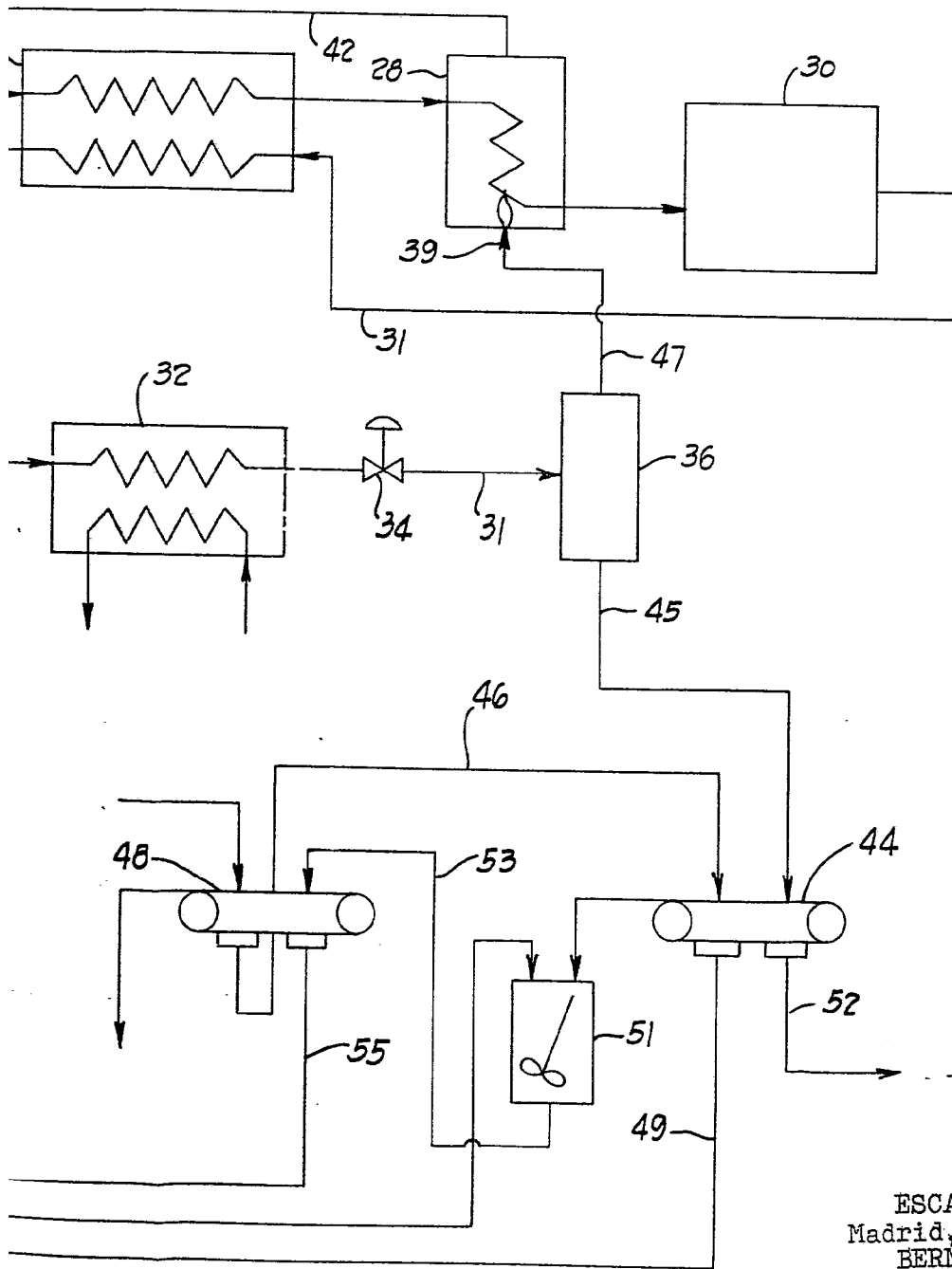


Fig. 1



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 5 de abril 1.979  
BERNARDO UNGRDA  
P.P.

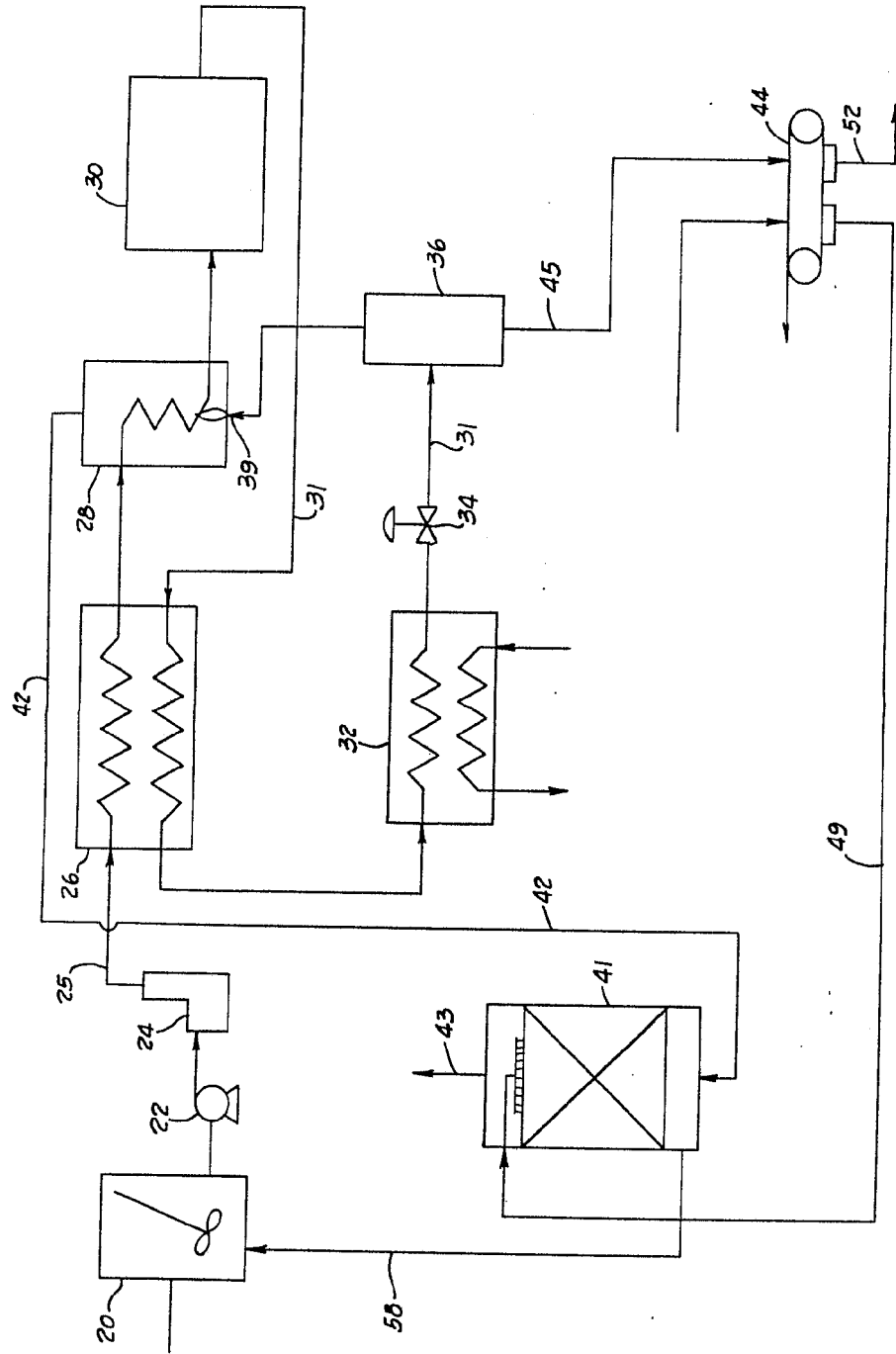


Fig. 2

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 5 de abril 1.979  
BERNARDO UNGRÍA  
P.º

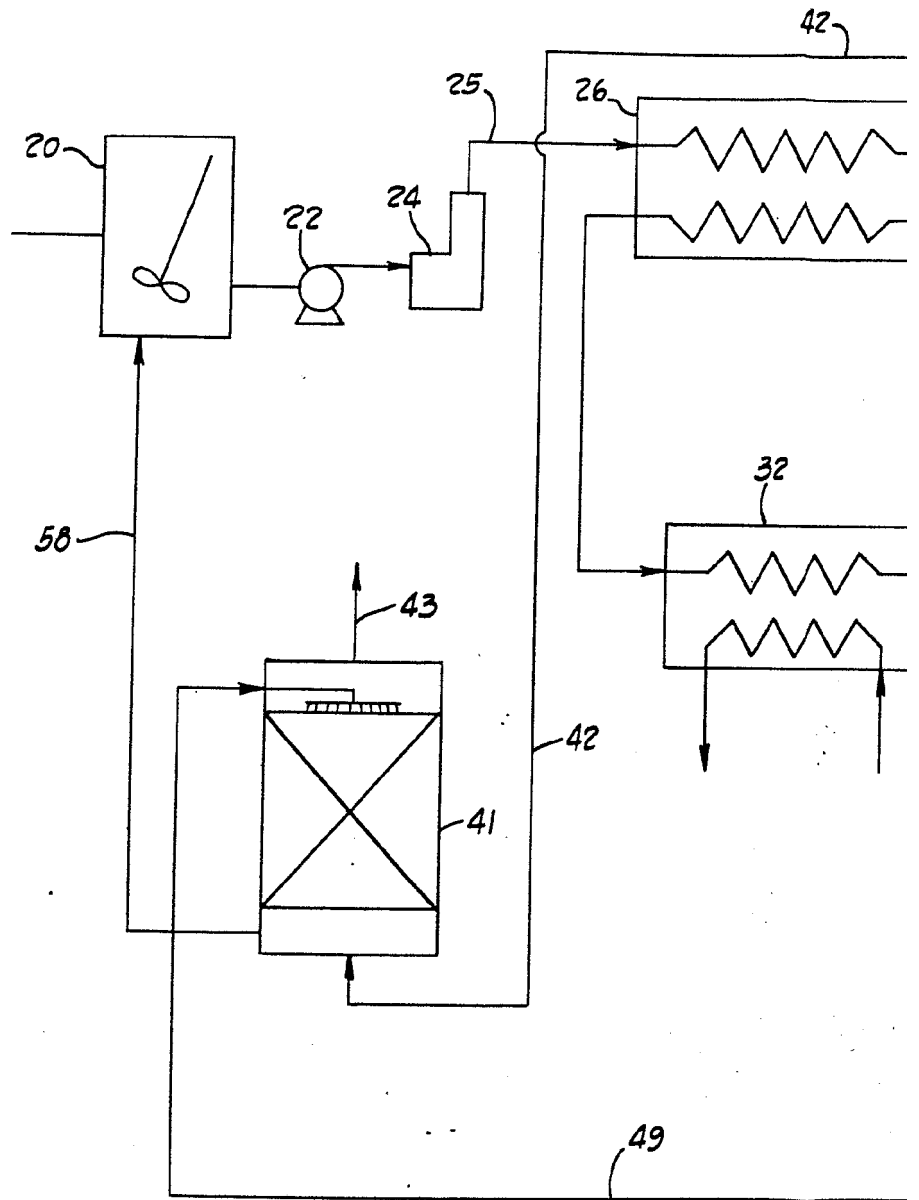


Fig.

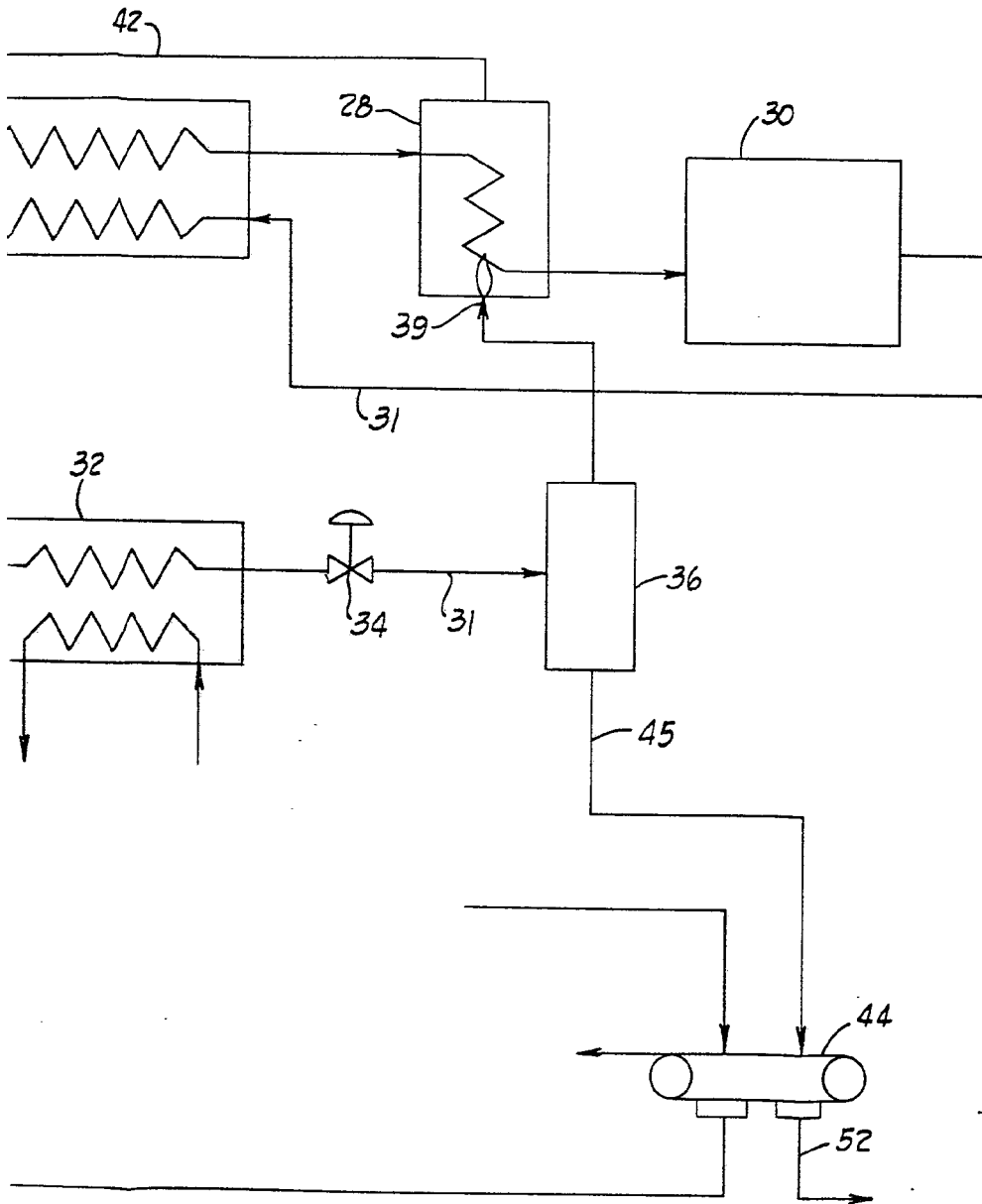


Fig. 2

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 5 de abril 1.979  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

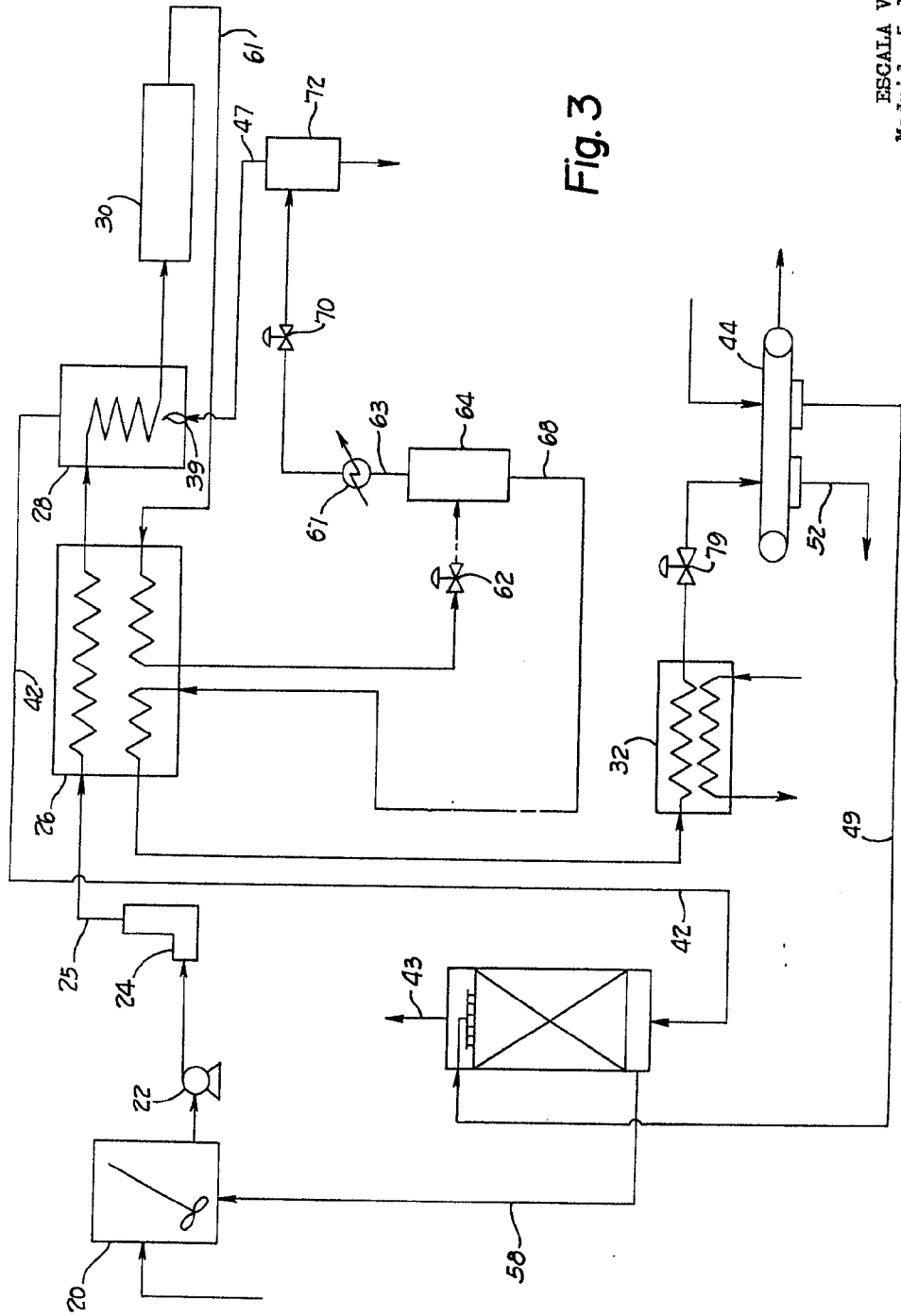
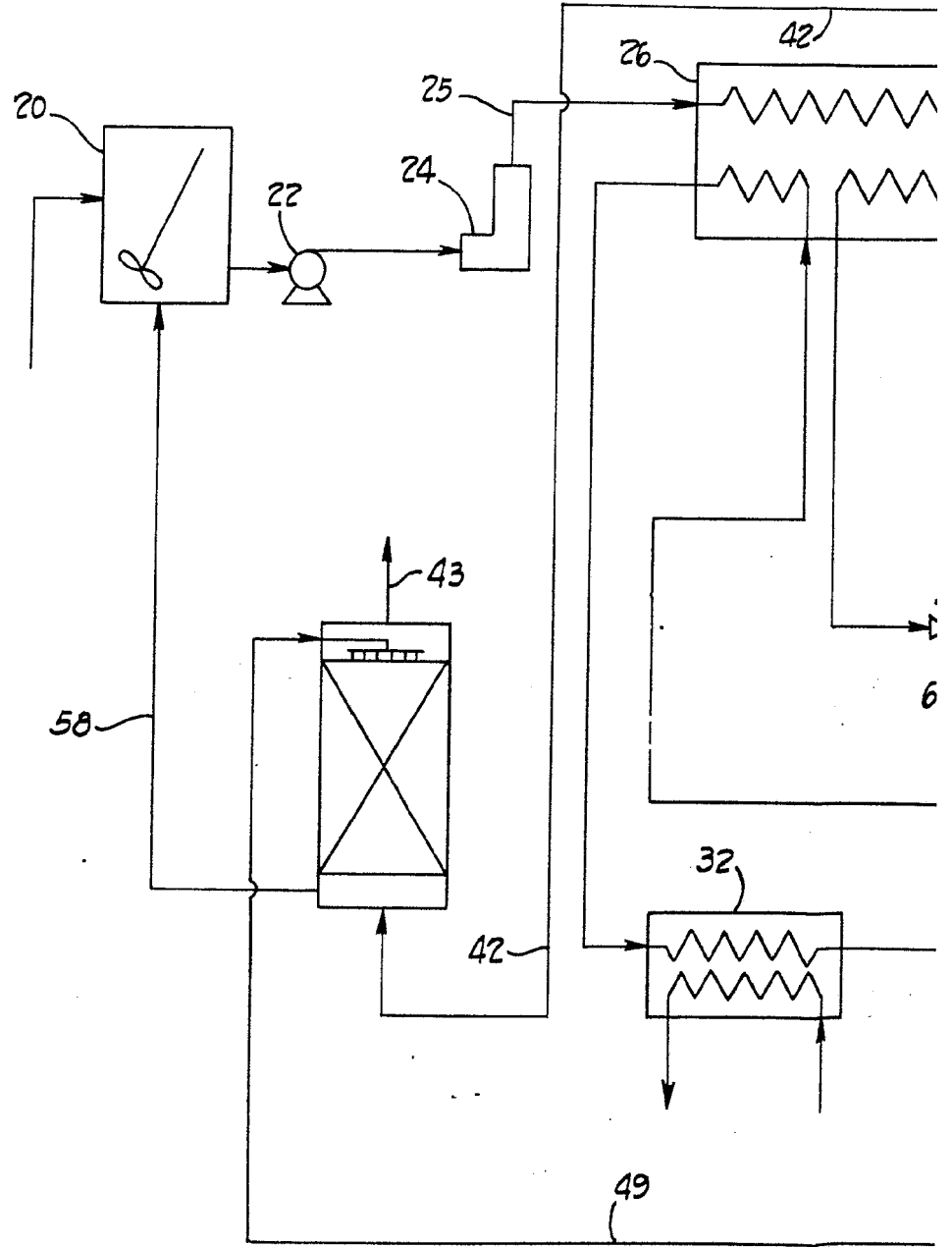


Fig. 3

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 5 de Abril 1-979  
BERNABO UBERTA  
P. P.



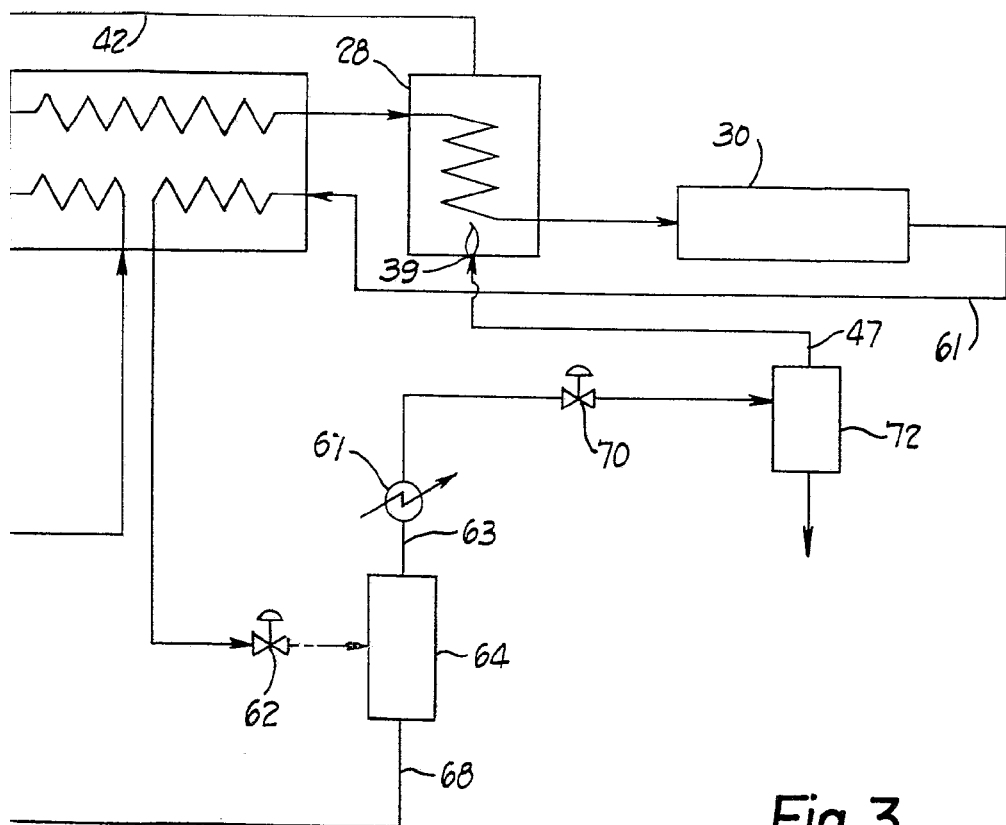
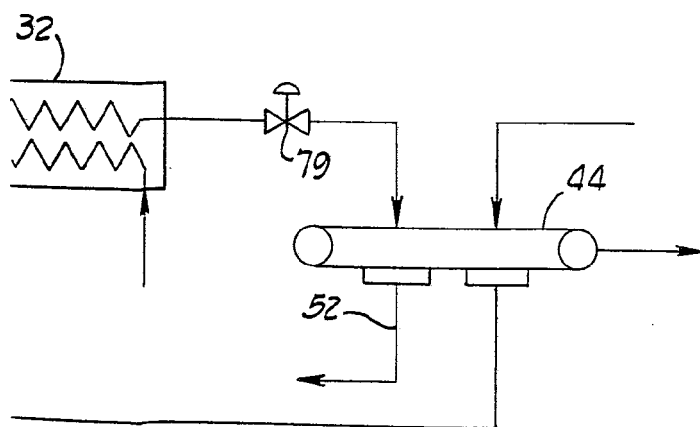


Fig. 3



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 5 de Abril 1.979  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

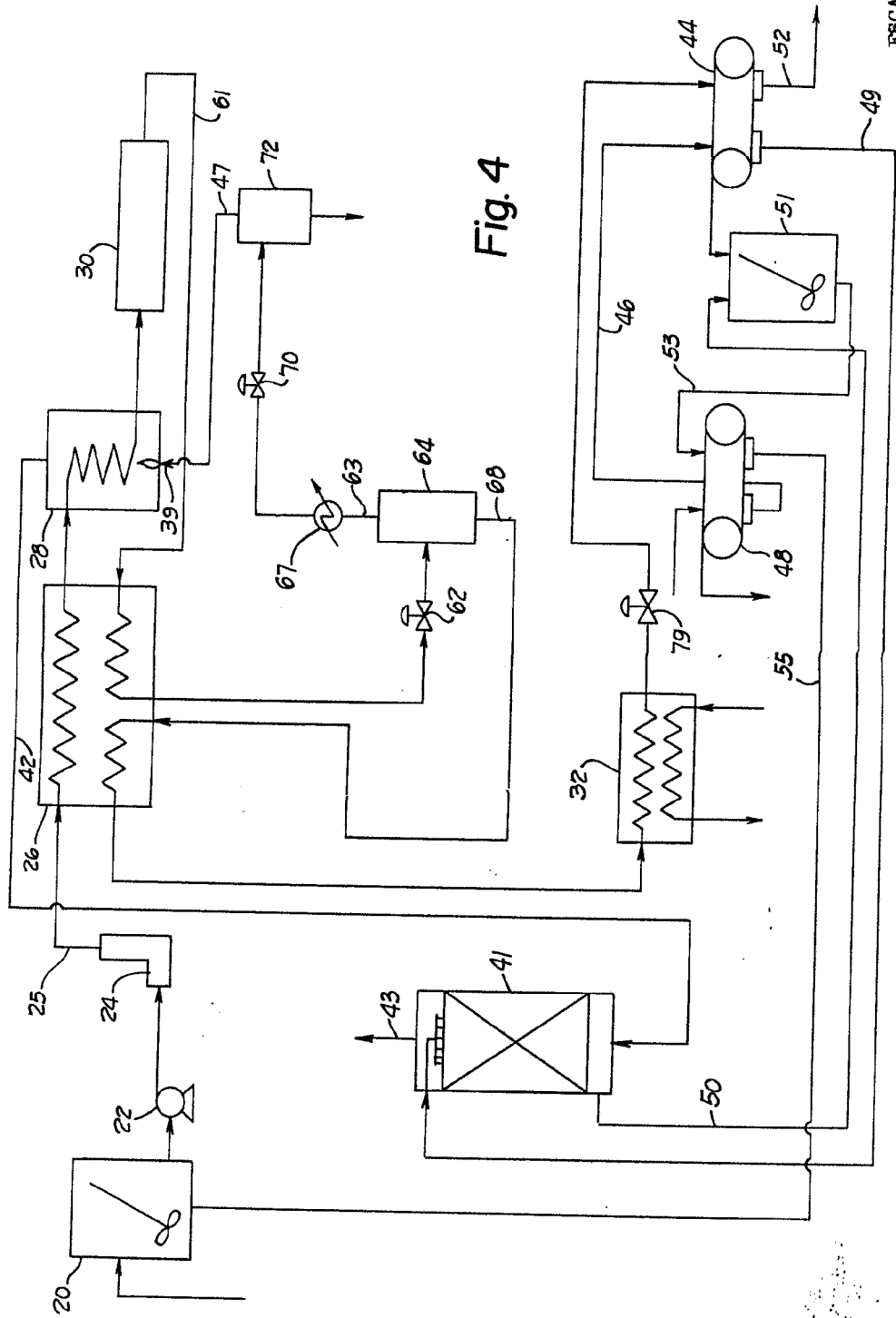
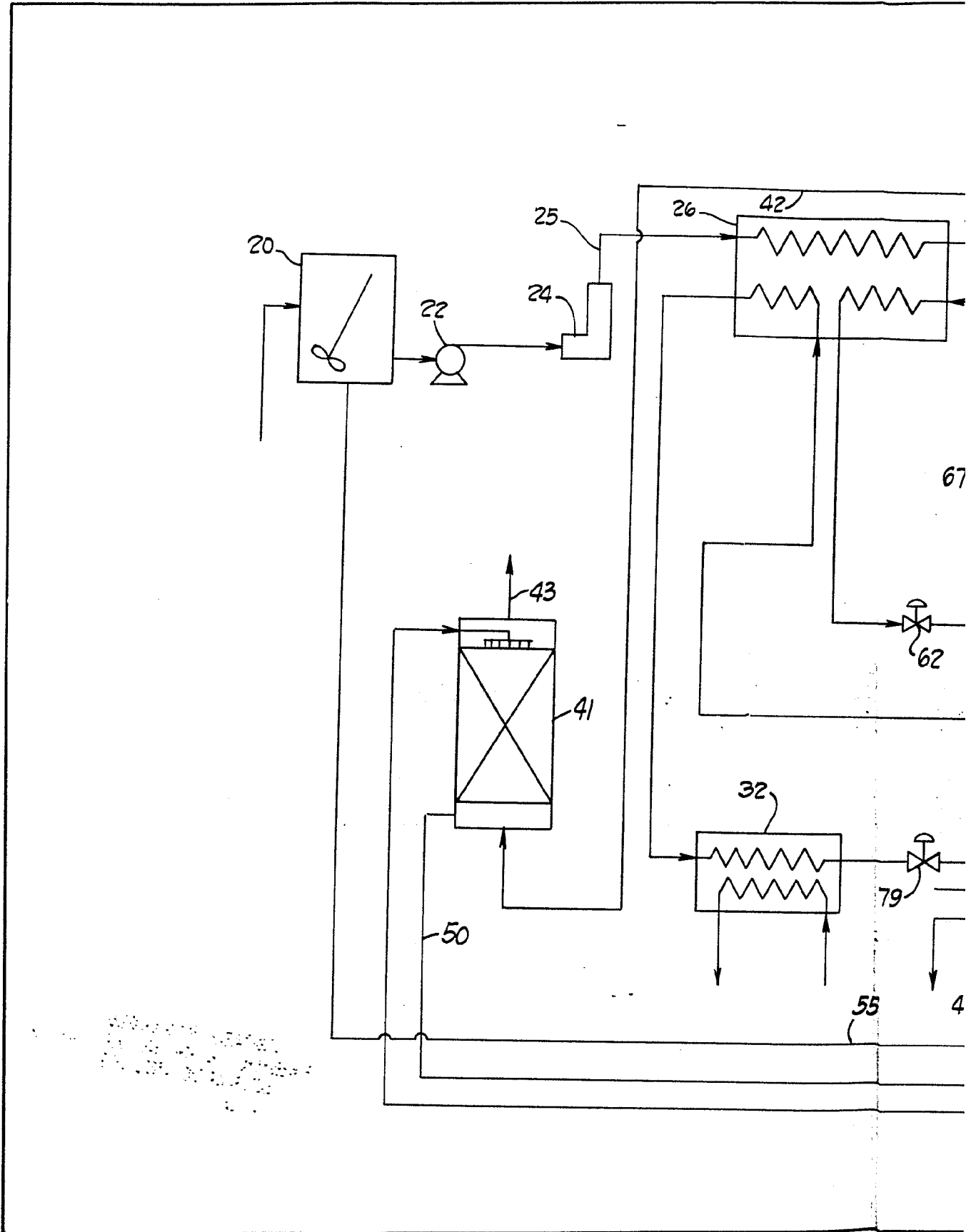


Fig. 4

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 5 de abril  
BERNARDO UNGERIA  
P.º 2.º



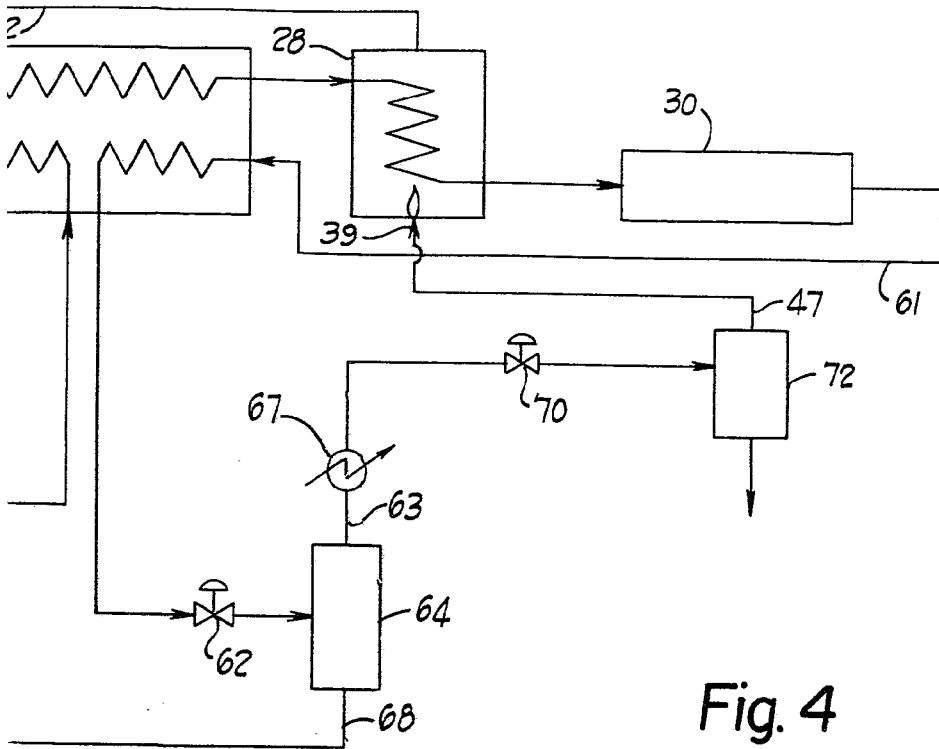
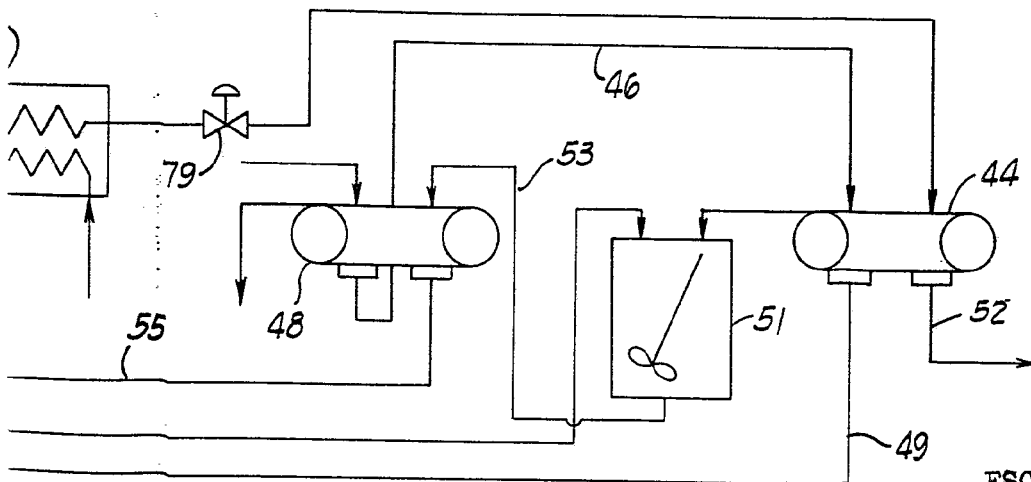


Fig. 4



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 5 de abril 1.979  
BERNARDO INGENIERIA  
P.P.