

PROCESO PARA DISMINUIR EL PESO MOLECULAR DE LIGNINA LIQUIDA

MEMORIA DESCRIPTIVA

Referencia Cruzada a Solicitudes relacionadas

Los contenidos de la Solicitud Provisional de Patente U.S. Serie N° 62/016.833, presentada el 25 de Junio, 2015, en la cual se basa la presente solicitud y cuyos beneficios son reivindicados bajo la U.S.C. §119(e), se incorpora en este documento por referencia.

Antecedentes de la Invención

La presente invención se relaciona generalmente con un proceso para disminuir el peso molecular de lignina líquida.

Lignina, un componente de madera, es el segundo polímero más abundante en el mundo después de la celulosa. Con su alta densidad de energía y variedad de grupos funcionales y estructura, la lignina es una eficiente fuente de bio-combustible o precursor químico verde. Un uso para la lignina es quemar la lignina sólida como un combustible, o usar la lignina como un aglutinante para pellets de energía. Actualmente los pellets de madera son quemados, pero el contenido de cenizas y menor densidad de energía limita su uso como un combustible. Los pellets de lignina tienen aproximadamente el mismo contenido de energía que el carbón, aproximadamente 12.000 Btu/lb., lo cual es aproximadamente 50% más energía por masa de pellets de madera de baja humedad teniendo aproximadamente 8.000 Btu/lb. Los pellets de lignina pueden ser usados solos o mezclados directamente con el suministro de carbón siendo el único capital adicional el equipo de almacenamiento y de suministro separado para los pellets. También la lignina ha demostrado potencial como un aglutinante mejorado para madera o pellets de hierba, disminuyendo los niveles de polvo generados en el procesamiento de los pellets, mejorando la resistencia al agua de los pellets lo cual es importante para el almacenamiento exterior de los pellets, y aumentando la densidad de energía de los pellets.

La lignina también tiene un gran potencial como una materia prima química para adhesivos, plásticos, revestimientos, fibras, y fibras de carbono. La lignina es la fuente más abundante de productos químicos aromáticos encontrados en la naturaleza, y

como tal, es una valiosa fuente potencial de productos químicos tipo benceno-, tolueno-, y xileno. En las aplicaciones no-combustibles, el peso molecular de la lignina (PM) puede impactar en las propiedades del uso final. El menor peso molecular puede, por ejemplo, disminuir la viscosidad de la lignina promoviendo así el flujo, extendiendo o humedeciendo el aglutinante, revestimiento o componente compuesto, mientras el mayor peso molecular mejora otras propiedades, como temperatura de transición vítrea y rigidez. Un importante atributo de aplicación en compuestos es la capacidad de la resina para fluir y penetrar la matriz fibrosa, saturando completamente el volumen intersticial con resina para minimizar “las áreas secas” los cuales limitan severamente las propiedades de resistencia del compuesto final. Generalmente, la lignina es incorporada en una resina para desplazar una fracción del polímero petroquímico usado normalmente en la resina y la lignina de alto peso molecular puede aumentar la viscosidad y limitar el flujo de la resina. Disminuir el peso molecular la lignina puede reducir significativamente su viscosidad cuando es incluido como un componente en la resina. Por tanto, existe un interés en desarrollar métodos para hacer ligninas de peso molecular controlado. Para entender los métodos usados para controlar el peso molecular, es útil empezar explicando por qué y cómo es preparada la lignina en la industria papelera.

En el proceso de fabricación de papel kraft, las astillas de madera son cocinadas en una solución acuosa fuertemente básica, normalmente una solución de hidróxido de sodio acuoso (NaOH), y la cual puede contener también hidrosulfuro de sodio (NaSH) para separar y disolver la lignina y hemicelulosa y dejar las fibras de celulosa que son posteriormente filtradas, lavadas y formadas en papel. La intensidad de la fabricación de papel es el primer determinante del peso molecular en la lignina producida, En general, mientras más intensa es la fabricación de papel, menor es el peso molecular de la lignina resultante. El líquido que contiene la lignina soluble, hemicelulosa y productos químicos de pulpa es llamado licor negro.

Muchas fábricas de celulosa en la actualidad podrían aumentar su producción de papel y celulosa y, por lo tanto, su rentabilidad donde no están limitadas por la capacidad de la caldera de recuperación utilizada para quemar licor negro para recuperar el calor y los valiosos productos químicos de la pulpa (NaOH y NaSH). Eliminar una fracción (hasta 30%) de la lignina del licor negro permite a las plantas de pulpa que han alcanzado el máximo rendimiento de sus calderas de recuperación aumentar la producción aproximadamente por la misma fracción de lignina eliminada. Una regla general es que 60 unidades de lignina son disueltas en licor negro por cada

100 unidades de fibra de pulpa generada. Por ejemplo, en una fábrica grande que produce un millón de toneladas/año de pulpa, la lignina disuelta en el licor negro sería aproximadamente 600.000 tons/año. Las instalaciones de las fábricas de papel generalmente tienen calderas de energía que son diseñadas para quemar madera residual (corteza, ramas) de operaciones de tala forestal. La lignina es muy similar al carbón y puede ser quemada en calderas de empresas de servicios que generan electricidad que son diseñadas para quemar carbón pero no madera residual. Si una instalación de fábrica de papel hace una unidad de lignina, luego reemplaza el valor energético de lignina en sus operaciones quemando madera residual, luego usa esa lignina para desplazar el carbón a una empresa de servicios públicos, los gases del efecto invernadero son reducidos por un total de 2.5 unidades. De esta manera, una planta grande que recupera 180.000 tons/año de lignina podría reducir los gases de efecto invernadero por 450.000 ton/año si esa fábrica reemplaza la energía perdida quemando madera residual y esa lignina fuera usada para desplazar el carbón. Normalmente, el licor negro que es suministrado a un proceso separado de recuperación de lignina es retirado a mitad de camino en el tren de evaporación, preferentemente en un contenido de sólidos de 30% a 45% y tiene una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 120°C. Se debe entender que el contenido de sólidos del licor negro que sirve como suministro para un proceso de recuperación de lignina varía desde aproximadamente 20% a aproximadamente 60%, pero más normalmente es desde 30% a 50%.

La lignina puede ser recuperada del licor negro de la fabricación de papel mediante varios procesos. Uno de dichos procesos hace lignina en polvo que contiene un alto contenido de sal (aproximadamente 4% ceniza), lo que crea problemas con el alto contenido de cenizas dentro de las calderas eléctricas. También este método enfría el licor negro y diluye el licor negro que se devuelve a las plantas de papel huésped, lo que crea una alta penalización de energía.

Un segundo proceso se describe en las Patentes U.S. N° 8.172.981 y 8.486.224. En este proceso, el licor negro es primero enfriado y contactado con dióxido de carbono para reducir el pH desde 13-14 a 9-10. Como resultado, la lignina se vuelve insoluble en el licor negro y precipita como partículas sólidas que son filtradas para eliminarlas del licor negro residual el cual se devuelve a la planta huésped. La torta del filtro de lignina es luego re-suspendida, mezclada con ácido para reducir el pH de la dispersión desde 9-10 a 2-3. En este pH menor, los cationes (ante todo sodio) son desplazados de los grupos fenoxi y carboxílico en el polímero de lignina. La dispersión de lignina es

sometida a una segunda filtración, y la torta es lavada *in situ* dentro del filtro con agua para reducir el contenido de cenizas del producto final de lignina. Esta lignina con baja sal (aproximadamente 1%) puede ser usada como combustible.

El tercer proceso es similar al segundo proceso dado que el licor negro es primero enfriado luego reaccionado con dióxido de carbono para bajar el pH y precipitar la lignina como partículas sólidas, las cuales son luego filtradas para separar la lignina del licor negro residual. La mayor diferencia es que este tercer proceso no re-suspende la lignina después de la carbonación. En su lugar, el ácido sulfúrico es bombeado a través de la torta del filtro para desplazar los cationes de sodio de los grupos de lignina fenoxi y carboxílico, y la torta es posteriormente lavada con agua para eliminar la sal. También, este proceso usa oxidación del licor negro para mejorar las propiedades de filtración. Este proceso tiene desventajas similares con respecto a la penalización de energía a la planta huésped como los otros dos procesos, en que el licor negro es enfriado para recuperar la lignina y que una significativa cantidad de agua es usada.

La Publicación de la Patente U.S. N° 2011/0294991, incorporada en este documento para referencia en su totalidad, describe un cuarto proceso para remover lignina del licor negro que incluye, similar a los otros procesos eliminar lignina del licor negro de la fabricación de papel, bajando el sistema de pH con dióxido de carbono desde el pH inicial de 13-14 hasta pH 9-10. Este proceso mantiene la alta temperatura del proceso de la instalación de fabricación de papel huésped, separando la lignina del licor negro como una fase líquida verdadera la cual es densa y separa del licor negro residual por gravedad. El calor de la reacción de dióxido de carbono es conservado de manera que el licor negro residual, del cual la lignina ha sido eliminada, regresa a la fábrica huésped a una temperatura mayor que el licor negro suministrado. La lignina es concentrada en la fase lignina líquida. El pH de la lignina líquida es además disminuido a un pH de 2-3 de manera que los cationes de sodio son desplazados de la funcionalidad del grupo carboxílico y fenoxi del polímero de lignina. Este proceso es continuo, por tanto se puede usar equipo más pequeño el cual requiere un menor costo de capital respecto a los otros dos procesos competitivos.

Al menos dos métodos están siendo desarrollados para eliminar lignina de astillas de madera, lo cual permite una operación independiente separada de la planta de Kraft huésped. Este primer proceso usa etanol, co-solventes y catalizadores a elevada temperatura y presión para separar la lignina y hemicelulosa como una fase líquida de la celulosa sólida. La lignina producida tiene niveles de sal extremadamente

bajos, menos de 0.1%. Este proceso produce dos corrientes separadas de producto de lignina, una teniendo un peso molecular relativamente bajo en comparación con el otro. También, a diferencia de los procesos anteriormente discutidos en los cuales el peso molecular de lignina es fijado por el proceso de pulpa aguas arriba, el peso molecular de la lignina puede ser ajustado mediante ajuste de tiempo, temperatura, concentraciones de solventes y concentraciones de catalizadores dentro del proceso. Sin embargo, los costos de capital y de operación son extremadamente altos, de manera que la lignina no puede ser considerada como un combustible para reemplazar al carbón.

Un segundo proceso se describe en la Publicación de Patente U.S. N° 2013/0239954. Este proceso usa agua casi crítica y dióxido de carbono para convertir la celulosa en biomasa a azúcares, dejando la lignina como una corriente residual. Este proceso es informado por producir azúcares a un valor competitivo con maíz, de manera que la lignina resultante probablemente podría ser usada como un bio-combustible.

La biodegradación de lignina, algunas veces llamada degradación enzimática de lignina, es un aspecto clave de la descomposición de la madera. La investigación en esta área continua, con un impulso adicional proporcionado por la necesidad de desarrollar mejor tecnología de etanol celulósico. Dado que las enzimas son térmicamente frágiles, las temperaturas deben ser mantenidas bajas, de manera que las tasas son generalmente lentas, las enzimas son costosas, rendimiento de los costos de formación de subproductos de dióxido de carbono, y los productos derivados de lignina son contaminados con la enzima residual y sus productos de degradación. Por tanto, existe una búsqueda continua para métodos más efectivos y menos costosos para controlar el peso molecular de la lignina.

Métodos para disminuir el peso molecular de lignina aislada han sido revelados en la Publicación de Patente U.S. N° 2008/0050792 y Patente U.S. N° 7.964.761B2. Este concepto requiere aislamiento de la lignina sólida como materia prima para el proceso de disminuir el peso molecular. Como resultado, su uso sufre todos los inconvenientes antes mencionados para procesos que aíslan lignina. Por tanto, existe una búsqueda continua para maneras de simplificar el proceso y hacerlo más económico.

La Publicación de Patente U.S. N° 2013/0131326 revela un proceso para reducir el peso molecular de lignina aumentando la temperatura del licor negro a 170°C a

190°C por un período de tiempo de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 minutos seguido por precipitación de lignina. Esta temperatura es mayor que la temperatura normal de fabricación de pulpa de aproximadamente 150°C que es generalmente considerada para determinar el peso molecular de la lignina en el licor negro no tratado. Uno de los problemas de reducir el peso molecular en esta manera es que el proceso es intenso en energía dado que todo el licor negro está siendo tratado para efectuar la reducción del peso molecular. Como resultado, el equipo es relativamente grande y requiere presurización para evitar la ebullición, y por tanto relativamente costoso. Además, dado que todo el licor negro es expuesto a las temperaturas elevadas para efectuar la reducción del peso molecular, los componentes no-lignina dentro del licor negro también son expuestos a temperaturas mayores, lo cual puede degradar y disminuir significativamente el valor para algunos de estos componentes.

Resumen de la Invención

En este documento se revelan procesos y sistemas para disminuir el peso molecular de lignina. En una realización, un proceso para reducir el peso molecular de lignina comprende: carbonatar una corriente de licor negro y ajustar el pH sobre 10; recuperar una fase de lignina líquida densa, donde la lignina dentro de la fase de lignina líquida densa tiene un primer peso molecular promedio; y exponer la lignina líquida densa a calor y presión por un período de tiempo para reducir un peso molecular promedio de la lignina a un segundo peso molecular promedio, donde el segundo peso molecular promedio es menor que el primer peso molecular promedio.

En otra realización, el proceso para reducir el peso molecular de lignina comprende: acidificar una corriente de licor negro a un pH sobre 10 para formar una fase de lignina líquida densa; aislar la fase de lignina líquida densa de la corriente de licor negro, donde la lignina dentro de la fase de lignina líquida densa tiene un primer peso molecular promedio; y exponer la lignina a calor y presión por un período de tiempo para reducir un peso molecular promedio de la lignina a un segundo peso molecular promedio, donde el segundo peso molecular promedio es menor que el primer peso molecular promedio.

En otra realización, un sistema para reducir el peso molecular de lignina comprende: una fuente de licor negro; una bomba en comunicación fluida con la fuente de licor negro; una columna de carbonación configurada para suministrar contra corriente dióxido de carbono en la columna de carbonación y ajustar el pH del licor

negro sobre aproximadamente 9 a aproximadamente 10 y aislar la fase de lignina líquida densa del licor negro, donde la fase de lignina líquida densa comprende lignina que tiene un primer peso molecular promedio; un primer reactor configurado para calentar la fase de lignina líquida densa a una presión y para un tiempo de residencia efectivo para reducir el primer peso molecular promedio de lignina a un segundo peso molecular promedio, donde el segundo peso molecular promedio es menor que el primer peso molecular promedio; y un segundo reactor en comunicación fluida con una fuente de ácido que es configurada para reducir un pH de la lignina líquida densa a menos de 4.

En aún otra realización, un sistema para reducir el peso molecular de lignina comprende: una fuente de licor negro; una bomba en comunicación fluida con la fuente de licor negro; una columna de carbonación configurada para suministrar contracorriente dióxido de carbono en la columna de carbonación y reducir un pH del licor negro a un rango de aproximadamente 11 a aproximadamente 12 y aislar una primera fase de lignina líquida densa del licor negro donde la fase de lignina líquida densa comprende lignina que tiene un primer peso molecular promedio; un primer reactor configurado para calentar la primera fase de lignina líquida densa a una presión y por un tiempo de residencia efectivo para reducir el primer peso molecular promedio de lignina a un segundo peso molecular promedio donde el segundo peso molecular promedio es menor que el primer peso molecular promedio; una segunda columna de carbonación donde el dióxido de carbono es suministrado para contactar contracorriente la corriente de licor negro parcialmente carbonatado de la primera columna de carbonación para ajustar el pH de la corriente a aproximadamente 9 a aproximadamente 10 para aislar una tercera fase de lignina líquida densa donde en la tercera fase de lignina líquida densa comprende lignina que tiene un tercer peso molecular promedio; y un segundo reactor en comunicación fluida con una fuente de ácido que es configurada para reducir un pH de la segunda y terceras fases de lignina líquida densa combinadas a menos de 4 u opcionalmente un segundo reactor en comunicación fluida con una fuente de ácido que es configurada para reducir un pH de la segunda fase de lignina líquida densa a menos de 4 y un tercer reactor en comunicación fluida con una fuente de ácido que es configurada para reducir un pH de la tercer fase de lignina líquida densa a menos de 4.

Opcionalmente, el sistema puede además incluir una unidad de oxidación configurada para introducir un agente oxidante en el sistema y reaccionar el agente oxidante con impurezas dentro del licor negro o fase de lignina líquida densa en una

cantidad efectiva para eliminar o reducir sustancialmente el olor del producto de lignina resultante teniendo el segundo peso molecular promedio.

La revelación se puede entender más fácilmente mediante referencia a la siguiente descripción detallada de las diversas características de la revelación y los ejemplos incluidos en el mismo.

Breve descripción de los dibujos

En referencia ahora a las Figuras donde los elementos similares son numerados por igual:

FIGURA 1 ilustra un ejemplo del proceso para producir lignina revelado en la Publicación de Patente U.S. N° 2011/0294991;

FIGURA 2 ilustra un flujo de proceso y sistema ejemplar para reducir el peso molecular de lignina líquida de acuerdo con la presente invención;

FIGURA 3 ilustra un flujo de proceso y sistema que incluye una etapa opcional de oxidación agregada antes de la carbonación de acuerdo con otra realización de la presente revelación;

FIGURA 4 ilustra un flujo de proceso y sistema que incluye una etapa opcional de oxidación agregada después de la carbonación de acuerdo con otra realización de la presente revelación;

FIGURA 5 ilustra un flujo de proceso y sistema que incluye una etapa opcional de oxidación agregada a continuación de la etapa de calentamiento; y

FIGURA 6 ilustra un flujo de proceso y sistema que incluye una etapa opcional de oxidación del producto de lignina a continuación de la separación sólida-líquida de acuerdo con otra realización de la presente revelación.

Descripción detallada de la Invención

En este documento se revelan procesos y sistemas para reducir selectivamente el peso molecular y/o la distribución del peso molecular de lignina líquida. Los procesos

y sistemas son generalmente configurados para primero separar la lignina líquida como por un proceso de carbonación, o por un proceso de adición de ácido, y calentar la lignina líquida separada a una temperatura elevada por un período predeterminado de tiempo y presión efectiva para reducir un peso molecular promedio de la lignina así como afectar la distribución del peso molecular de la lignina contenida dentro de la lignina líquida. Si es necesario, hidróxido de sodio (NaOH) u otra base fuerte puede ser agregada a la lignina líquida para elevar su pH y además catalizar la reacción. Este sodio adicional puede ser recuperado como sulfato de sodio y devuelto a la planta de fabricación de papel huésped.

Ventajosamente, reducir el peso molecular promedio y/o distribución de peso molecular primero separando la fase de lignina líquida del licor negro seguido por calentamiento supera muchos de los problemas asociados con la técnica anterior. Por ejemplo, al separar la lignina líquida de antemano, los componentes no-lignina normalmente contenidos dentro del licor negro no son sometidos a la historia del tiempo-temperatura utilizada para reducir el peso molecular de la lignina a una cantidad deseada. Por tanto, evitando la degradación térmica de los componentes no-lignina como azúcares y otros componentes lábiles es una clara ventaja de esta invención. Además, la fase de lignina líquida comprende sólo aproximadamente 20% de la masa total del licor negro original, el cual ofrece la clara ventaja de utilizar un sistema de reactor más pequeño. Adicionalmente, la lignina líquida ya tiene una temperatura elevada dado que el calor de la reacción del dióxido de carbono es retenido dentro de la lignina líquida, elevando su temperatura sobre el licor negro entrante normalmente por sobre 10°C. Por tanto un proceso que trata la lignina líquida tiene mejor eficiencia de energía que la técnica anterior la cual requiere elevar la temperatura de toda la fase de licor negro.

Para facilitar la comprensión, ahora se hará referencia a los procesos de carbonación. Sin embargo, debe ser evidente que un proceso de adición de ácido puede ser utilizado para formar y separar la fase de lignina líquida densa. Los procesos de adición de ácido generalmente incluyen ajustar el pH para efectuar la separación de fase de la lignina líquida densa, la cual puede ser luego procesada como se describe en mayor detalle a continuación con referencia al proceso de carbonación para efectuar la reducción de peso molecular de la lignina.

En un proceso de carbonación, la lignina empieza a precipitar inmediatamente cerca de la entrada del licor negro y cerca de la parte superior de la columna a medida

que el pH empieza a ser reducido por dióxido de carbono (CO_2). A medida que el pH disminuye más y más la lignina se vuelve insoluble y se funde dentro de la columna como gotitas de lignina líquida, que se depositan rápidamente a partir del licor negro carbonatado residual bajo una simple fuerza gravitacional. Contactar a contracorriente el licor negro entrante con CO_2 crea un gradiente de pH en la columna de manera que las gotitas de lignina líquida son creadas cerca de la parte superior que barren y recogen otras gotitas de lignina líquida que se están formando en el pH más bajo en la zona inferior de la columna. Las partículas de lignina líquida tienen una afinidad natural con otras partículas de lignina líquida, facilitando la fusión a medida que caen dentro de la columna. A medida que las partículas de lignina líquida caen a través de la columna, las partículas de lignina líquida recogen otras partículas que se están formando en el pH más bajo dentro de las zonas inferiores de la columna. Las partículas densas luego se funden en una fase de lignina líquida mayor la cual se acumula en la parte inferior de la columna. El punto de fusión de la fase de lignina líquida depende fuertemente en la concentración de cationes (principalmente sodio), la fuente de la lignina (las especies de árboles que se reducen a pulpa), y el nivel de agua en la fase, por tanto su viscosidad es difícil de predecir.

La fase de lignina agotada de baja densidad, que contiene la mayoría de los azúcares y productos químicos de pulpa valiosos, es devuelta al proceso de recuperación de la fábrica de papel huésped a una temperatura mayor que la temperatura del licor negro recibido. Esto elimina la pérdida de energía como un impedimento mayor para la implementación comercial de recuperación de lignina por la fábrica de pulpa, otra ventaja clara de la presente invención. Un proceso de carbonación, como la revelada en **Figura 1**, utiliza un perfil de temperatura dentro de un rango de aproximadamente 90°C a aproximadamente 150°C . La práctica de esta invención para disminuir el peso molecular de lignina líquida requiere calentar a una temperatura mayor. En una realización, el perfil de temperatura en el presente proceso está dentro del rango de aproximadamente 150°C a 300°C y en otra realización, el perfil de temperatura está dentro del rango de 150°C a 200°C . En aún otras realizaciones, el perfil de temperatura en el presente proceso está dentro del rango de aproximadamente 150°C a aproximadamente 190°C ; y aún en otras realizaciones, el perfil de temperatura en el presente proceso está dentro del rango de aproximadamente 160°C a aproximadamente 170°C .

A medida que la temperatura y/o presión aumenta, la longitud de tiempo para alcanzar el menor peso molecular deseado disminuye. Dependiendo en la temperatura seleccionada, presión, y perfil de tiempo y el peso molecular deseado y distribución de

peso molecular, la lignina líquida aislada es calentada por un período de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 360 minutos, en otras realizaciones, desde aproximadamente 1 minuto a 80 minutos, y aún en otras realizaciones, desde 1 minuto a aproximadamente 30 minutos. La reducción del peso molecular puede ser acelerada aumentando aún más el pH de la lignina líquida. En vista de lo anterior, los procesos de carbonación incluyen generalmente como una primera etapa, presurizar el licor negro entre 50 a 3200 psig.

Los métodos y equipos para llevar a cabo la etapa de calentamiento son bien conocidos por aquellos expertos en la técnica. A modo de ejemplo, un reactor de flujo de pistón puede ser utilizado para proporcionar el tiempo deseado, temperatura, y perfil de presión para efectuar la reducción del peso molecular. Otras configuraciones de reactores, incluyendo pero no limitado a un reactor de tanque agitado por lotes, reactor de tanque agitado continuo (CSTR), reactor de lecho en ebullición, y reactor de lecho fluidizado, serán obvias para los expertos en la técnica. Debido a la alta reactividad de lignina hacia la formación de sólidos es importante lograr un buen control de temperatura en la unidad de calentamiento, especialmente evitando áreas calientes, áreas donde la temperatura es más de aproximadamente 10°C sobre la temperatura fijada para minimizar el ensuciamiento y taponamiento del reactor. Métodos preferidos para calentar incluyen el fluido de transferencia de calor (aceite caliente), calentamiento de resistencia eléctrica, y similares. La inyección directa de vapor es otro método que elimina las superficies de transferencia de calor y los problemas asociados de ensuciamiento y es compatible con alta viscosidad de la lignina líquida. Un mezclador en línea a continuación de la unidad de calentamiento o el punto de inyección de vapor facilitará aún más la distribución de temperatura dentro de la fase viscosa de lignina líquida. Después del calentamiento, la fase densa rica en lignina puede ser entonces enfriada y/o acidificada para precipitar lignina con el peso molecular deseado y distribución de peso molecular deseado.

Se podría agregar una base fuerte a la lignina líquida, aumentando su pH y catalizando la reducción del peso molecular. Hidróxido de sodio es preferido como una base fuerte, dado que el sodio podría ser capturado en la salmuera acuosa del proceso de recuperación de la lignina aguas abajo y devuelta al ciclo de recuperación de la planta huésped donde el sodio es recuperado y usado en NaOH y NaSH. Se debe agregar suficiente hidróxido de sodio para superar el efecto amortiguador del bicarbonato de sodio contenido en la lignina líquida. Esto puede acercar o exceder un pH 12, empezando con la corriente de lignina líquida carbonatada a un pH 9-10.

Como una etapa opcional, suficiente oxidante puede ser reaccionado con el licor negro para mitigar y/o eliminar olores y especies como hidrosulfuro de sodio (NaSH) que puede evolucionar a gases tóxicos (por ejemplo, H_2S), si es contactado con un ácido más fuerte que CO_2 . De manera alternativa, la oxidación de lignina líquida después de la separación ofrece la clara ventaja de tratar un menor volumen, aproximadamente 20% del volumen total de licor negro, de manera que requiere equipos más pequeños, menos costosos, y requiere menos oxígeno dado que evita la oxidación no deseada de azúcares y otros componentes del licor negro carbonatado.

Una vez que la lignina líquida es separada, el peso molecular y la distribución de peso molecular de la lignina líquida pueden ser determinados usando cromatografía de exclusión de tamaño u otros métodos conocidos por los expertos en la técnica. De manera similar, después del tratamiento de calor descrito anteriormente, el peso molecular y la distribución de peso molecular de la lignina líquida tratada puede ser determinada. Asimismo, después que la lignina o fracciones de lignina han sido recuperadas por acidificación y separación, el peso molecular y distribución de peso molecular de cada material pueden ser determinados.

Después que el grado deseado de reducción de peso molecular es efectuado, la lignina líquida densa es además acidificada a un pH menor de 4 en algunas realizaciones, y a un pH de aproximadamente 1.5 a aproximadamente 3.5 en otras realizaciones para formar una lignina líquida sólida. La etapa de acidificación puede ser llevada a cabo agregando un ácido (por ejemplo, ácido sulfúrico). El ácido particular no pretende ser limitado. Por ejemplo, los ácidos orgánicos como ácido fórmico o acético pueden ser usados. Los ácidos próticos, como ácido sulfúrico, son favorables dado que su costo es bajo y porque el azufre puede a menudo ser usado en la planta de pulpa huésped para compensar la composición normal de azufre usado por la planta para reemplazar las pérdidas de azufre en el sistema de la planta, la cual produce internamente el hidrosulfuro de sodio usado como un catalizador de la planta de pulpa. Por ejemplo, la fase de lignina líquida densa puede ser suministrada directamente en otro reactor presurizado donde la corriente es mezclada con ácido sulfúrico. Dependiendo en la naturaleza de la lignina y la temperatura del reactor, la lignina forma ya sea otra fase de lignina líquida densa o gránulos sólidos pesados que separan por decantación. Cualquiera de estas formas de lignina puede ser bombeada o descargada a través de una válvula de reducción de presión en un sistema de extracción de agua a

contra corriente, donde el ácido y sal residual son eliminados, creando una lignina baja en cenizas.

Regresando ahora a la **Figura 1**, el licor negro **12** es presurizado y suministrado a través de una línea **14** para bombear **16**, la cual suministra la corriente presurizada a través de la línea **18** en la región superior de la comuna de carbonación **30**. El dióxido de carbono (CO_2 , **31**) es suministrado a la columna **30** y fluye hacia arriba a contracorriente al licor negro que fluye hacia abajo, mientras el pH es reducido a un pH de aproximadamente 9-10 y los gases ácidos arrastrados fluyen fuera de la columna **30** con cualquier exceso de CO_2 a través de la ventilación **32** a un sistema de lavado eficaz, usando normalmente licor blanco fuertemente básico para eliminar los gases tóxicos y malolientes. El extremo inferior de la columna **30** es ampliada para formar un sedimentador **34** donde el líquido agotado de lignina menos denso se eleva a la parte superior y sale a través de la línea **36**, mientras la lignina líquida más densa sale a través de la línea **38** al recipiente de acidificación **70**. Donde el ácido **72** es agregado y la suspensión resultante se mueve a través de la línea **74** a la unidad de separación sólido-líquido **80**, lignina. El producto lignina **100** sale de la unidad de separación sólido líquido ya sea como sólido o como suspensión a través de un conducto **82**, cuya naturaleza precisa dependerá de la naturaleza de la corriente del producto, normalmente una tubería para suspensión o un recipiente o transportador para lignina sólida.

Regresando ahora a la **Figura 2**, se muestra un diagrama esquemático de una realización de un sistema ejemplar de la presente invención que muestra las etapas, de una corriente que contiene lignina, de carbonatar para formar una lignina líquida, reduciendo el peso molecular de la lignina líquida, acidificación y separación sólida-líquida para recuperar el producto lignina. En este caso, una unidad de calentamiento **50** se inserta entre el sedimentador **34** y la unidad de acidificación **70**. El producto final de lignina será adecuado para aplicaciones que son generalmente insensibles al olor del producto final, como normalmente sería el caso cuando la lignina es para ser usada como un combustible o como un aglutinante para pellets de energía.

También se muestra en **Figura 2b** la adición opcional de una base fuerte **46**, normalmente NaOH, para ajustar el pH de la corriente. La base fuerte **54** es transportada a través de la línea **56** a la lignina líquida en la línea **38**.

Regresando ahora a la **Figura 3**, se muestra un diagrama esquemático de una realización de un sistema ejemplar de la presente invención que muestra la etapa opcional de reaccionar la corriente de licor negro con un oxidante, por ejemplo, aire, oxígeno, peróxido o similares, antes de la carbonación. En este caso, la unidad de oxidación **20** es insertada entre la bomba **16** y columna de carbonación **30**. El licor negro presurizado es suministrado a la unidad de oxidación **20** a través de la línea **16**, el oxidante es suministrado a través de la línea **22** y el líquido oxidado es suministrado a la columna de carbonación **30** a través de la línea **34**. El equipo ejemplar para esta reacción es un Hydrodynamics Shockwave Power Reactor®, mostrado en **20** en Figura 3. La oxidación también tiene un calor sustancial de reacción, elevando la temperatura de la corriente, normalmente aproximadamente 50°C, dependiendo en los reactivos dentro de la corriente acuosa y sus contenidos sólidos.

Regresando ahora a la **Figura 4**, se muestra un diagrama esquemático de otra realización de un sistema ejemplar de la presente invención que muestra la etapa opcional de oxidar la corriente de lignina líquida después de la carbonación. Esta opción ofrece la ventaja de no oxidar la corriente de licor negro completa, de manera que el equipo puede ser más pequeño y se necesita menos oxidante. En este caso, la unidad de oxidación **40** es insertada entre el sedimentador **36** y la unidad de calentamiento **50**. La lignina líquida es suministrada a la unidad de oxidación **40** a través de la línea **38**. El oxidante es suministrado a través de la línea **42** y el líquido oxidado es suministrado a la unidad de calentamiento **50** a través de la línea **44**. Dependiendo en el calor de reacción con el oxidante con la lignina líquida, la unidad de calentamiento **50** puede no ser requerida debido al aumento inherente de temperatura.

Regresando ahora a la **Figura 5**, se muestra un diagrama esquemático de una realización de un sistema ejemplar de la presente invención que muestra la etapa opcional de oxidar la corriente de lignina líquida después del calentamiento para disminuir el peso molecular. En este caso, la unidad de oxidación **60** se inserta entre la unidad de calentamiento **50** y la unidad de acidificación **70**. Esta opción puede ser ventajosa cuando el calentamiento producido reactiva especialmente especies que complican las operaciones aguas abajo. Una vez calentado, y opcionalmente enfriado, la lignina líquida es suministrada a la unidad de oxidación **60** a través de la línea **52**. El oxidante es suministrado a través de la línea **62** y el líquido oxidado es suministrado a la unidad de acidificación **70** a través de la línea **64**.

Regresando ahora a la **Figura 6**, se muestra un diagrama esquemático de una realización de un sistema ejemplar de la presente invención que muestra la etapa opcional de oxidar la corriente de lignina líquida después del calentamiento para reducir el peso molecular. En este caso, la unidad de oxidación **90** está situada después de la unidad de separación sólido-líquido **80**. Esta opción puede ser ventajosa cuando la oxidación anterior produce especies, surfactantes por ejemplo, que afectan negativamente las operaciones aguas abajo. La lignina sólida, opcionalmente como suspensión, es suministrada a la unidad de oxidación **90** a través de la línea **82**, el oxidante es suministrado a través de la línea **92** y el producto de lignina oxidado sale a través de la línea **100**.

Esta descripción escrita utiliza ejemplos para revelar la invención, incluyendo el mejor modo, y también para permitir que cualquier persona experta en la técnica haga y use la invención. El alcance patentable de la invención es definido por las reivindicaciones, y puede incluir otros ejemplos que ocurren para los expertos en la técnica. Dichos otros ejemplos pretenden estar dentro del alcance de las reivindicaciones si no tienen elementos estructurales que no difieran del lenguaje literal de las reivindicaciones, o si ellas incluyen elementos estructurales con diferencias no sustanciales de los lenguajes literales de las reivindicaciones.