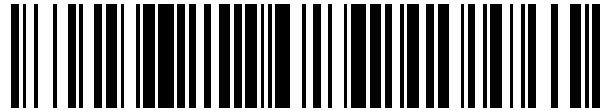


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 063**

51 Int. Cl.:

**D21C 9/153** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07857425 .8**

96 Fecha de presentación: **11.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2092116**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.08.2009**

54 Título: **Método de blanqueamiento de pulpas químicas de papel mediante tratamiento final de ozono a alta temperatura**

30 Prioridad:

**13.12.2006 FR 0655467**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**04.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**04.12.2012**

73 Titular/es:

**ITT MANUFACTURING ENTERPRISES, INC.  
(100.0%)**

**1105 NORTH MARKET STREET, SUITE 1217  
WILMINGTON, DE 19801, US**

72 Inventor/es:

**PIPON, GUILLAUME;  
LACHENAL, DOMINIQUE;  
CHIRAT, CHRISTINE;  
HOSTACHY, JEAN-CHRISTOPHE y  
RIED, ACHIM**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 392 063 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Método de blanqueamiento de pulpas químicas de papel mediante tratamiento final de ozono a alta temperatura

5 Campo técnico

La invención se refiere al blanqueamiento de pulpas químicas de papel, en particular pulpas Kraft o de sulfito.

10 En el contexto de la presente invención, se ha demostrado que la implementación de un tratamiento de ozono, realizado a temperatura elevada al final de la secuencia de blanqueamiento, sirve en particular para incrementar el brillo de la pulpa sin reducir su calidad.

Técnica anterior

15 En el método de producción de pulpas químicas de papel blanqueadas, una primera etapa denominada deslignificación consiste en la eliminación de la mayor parte de la lignina presente en la pulpa. Esta operación, convencionalmente llevada a cabo mediante tratamiento químico con oxígeno (O), se ve inherentemente acompañada de un blanqueamiento de la pulpa debido al agotamiento de la lignina marrón.

20 La etapa siguiente, denominada blanqueamiento, consiste en la eliminación de la lignina residual por completo, de manera que se conserve únicamente la fracción de "hidratos de carbono" perfectamente blanca (celulosa y hemicelulosa).

25 En general, las pulpas químicas de papel se blanquean utilizando una sucesión de tratamientos, denominada secuencia de blanqueamiento, utilizando reactivos tales como el dióxido de cloro (D), el peróxido de hidrógeno (P), la sosa cáustica (P) y nuevamente oxígeno (O).

30 Por ejemplo, un método moderno y simple para producir pulpa química blanqueada puede comprender la totalidad de las cuatro etapas, ODED.

35 El rendimiento del blanqueamiento puede mejorarse mediante la adición de etapas adicionales, o mediante refuerzo de las etapas E mediante la adición de oxígeno (O) o de peróxido de hidrógeno (P). De esta manera, también se encuentran en la industria métodos para producir pulpa química blanqueada del tipo OD(EO)D, OD(EP)D, OD(EO)DED, OD(EO)DP, D(EO)D(EP)D, etc.

40 Desde 1992 se ha añadido ozono (Z) a la lista de reactivos utilizados en el blanqueamiento de la pulpa química. El ozono es un agente oxidante altamente efectivo para la lignina. Sin embargo, es un reactivo que se descompone rápidamente en medio acuoso, y que puede oxidar parcialmente la celulosa, requiriendo un control muy preciso de sus condiciones de utilización.

45 Lo anterior ha sido puesto en práctica en las treinta plantas en todo el mundo que han introducido etapas de ozono en su secuencia de blanqueamiento. Se implementan diversas secuencias, en las que la etapa de ozono en todos los casos se sitúa al inicio del blanqueamiento, es decir, generalmente después de la deslignificación con oxígeno, tal como, por ejemplo, en los métodos OZED, OZDED y OOZDED. En otras palabras, el tratamiento de ozono tiene lugar antes de la extracción alcalina (E), que puede asumir la forma E o EOP o EO o EP.

Se han llevado a cabo varias investigaciones con el fin de identificar las condiciones de utilización que favorecen la acción blanqueante del ozono en este tipo de método.

50 De esta manera, en la revisión TAPPI JOURNAL de enero de 1992, un artículo titulado "A survey of the use of ozone in bleaching pulps" [Un estudio de la utilización del ozono en el blanqueamiento de pulpas], de N. Liebergott *et al.*, resume las condiciones bajo las que debe utilizarse el ozono para el blanqueamiento de pulpas. En dicho artículo se indica en particular que para obtener un blanqueamiento óptimo, el pH del medio debe ser ácido, preferentemente de aproximadamente 2, y principalmente, la temperatura también debe ser tan baja como resulte posible, próxima a 20°C, para evitar una descomposición excesiva del ozono, consiguiendo de esta manera una mejor degradación de la lignina. Según esta enseñanza, por lo tanto, el tratamiento de ozono se lleva a cabo en las primeras etapas de blanqueamiento, denominadas preblanqueamiento, a una temperatura reducida.

60 En artículos más recientes, tales como el publicado en la revisión TAPPI JOURNAL de septiembre de 1997 (vol. 80, nº 9, páginas 209 a 214), se ha propuesto la utilización del ozono al final del blanqueamiento. La aplicación de una etapa de ozono en una pulpa incompletamente blanqueada, y que por lo tanto contiene lignina residual, provoca la desaparición prácticamente instantánea de esta lignina, resultando en un rápido incremento del brillo de la pulpa. Aunque el método descrito es espectacular, sólo sirve para ganar 2 a 3 puntos porcentuales de brillo en la mayoría de casos, en caso de que se desee evitar la aplicación de una cantidad excesiva de ozono y la degradación de la

calidad de la celulosa. A la luz de las enseñanzas anteriores, se han llevado a cabo los experimentos informados procurando evitar una elevación excesiva de la temperatura.

El documento WO nº 2005/059241 también informa de un tratamiento de ozono llevado a cabo a una temperatura de entre 20°C y 60°C, aunque antes de la extracción alcalina, y necesariamente asociado a una etapa previa de acidificación a temperatura muy elevada. Tampoco recomienda exceder dichas temperaturas porque a temperaturas superiores a estos niveles se ha informado de la degradación de la pulpa (pérdida de viscosidad) y de una reducción de la eficiencia. Además, la totalidad de los ejemplos se refieren a pulpas que presentan niveles de brillo muy bajos y números kappa altos.

Descripción resumida de la invención

El objetivo de la presente invención es proponer un tratamiento de ozono más eficiente, sin incrementar la cantidad de ozono que debe introducirse ni dañar el material tratado.

De esta manera, la presente invención se refiere a un método para tratar una pulpa química preblanqueada, que comprende una etapa de tratamiento de ozono de dicha pulpa, llevada a cabo a temperatura elevada.

De hecho, inesperadamente se ha encontrado que, en el caso de que la temperatura del tratamiento de ozono se eleve a más de 20°C, la acción del ozono resulta más efectiva, al contrario de las enseñanzas de la técnica anterior, que indicaban que a mayor temperatura, menor actividad del ozono.

Según la invención, dicha etapa se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura superior a 60°C, ventajosamente superior a 65°C, y todavía más ventajosamente superior o igual a 70°C.

Según una realización preferente, el tratamiento de ozono se lleva a cabo a una temperatura de entre 80°C y 90°C. En la práctica, resulta preferible una temperatura de aproximadamente 80°C, con el fin de aprovechar la invención sin comprometer los balances energéticos de la planta y sin que resulte necesario trabajar bajo presión.

Además, el tratamiento de ozono se lleva a cabo a una temperatura no superior a 100°C.

Las pulpas químicas de papel destinadas al tratamiento utilizando el método según la invención son pulpas de maderas duras y de maderas blandas, y también pulpas que no son de madera, tales como las de plantas anuales. El método de la invención también sirve para tratar las pulpas tras la cocción kraft, al sulfito y a la sosa.

El método según la invención se lleva a cabo tras la etapa de deslignificación y tras las primeras etapas convencionales de la secuencia de blanqueamiento. Por lo tanto, se lleva a cabo con una pulpa denominada pulpa preblanqueada.

Más concretamente, el hecho de que una pulpa química haya sido preblanqueada puede evaluarse según su nivel de brillo y/o su contenido de lignina residual.

De esta manera, el método inventivo se lleva a cabo ventajosamente con una pulpa que presenta un nivel de brillo superior a 70%, ventajosamente superior a 80%, y preferentemente próximo a 85%. El nivel de brillo se determina según el estándar NF ISO 3688.

Un segundo criterio referente a la elección de pulpas preblanqueadas que deben tratarse utilizando el método inventivo es el contenido de lignina residual. Ventajosamente, el método inventivo se lleva a cabo con una pulpa cuyo número kappa, correlacionado con el contenido de lignina residual de la pulpa, es inferior a 2,5, ventajosamente inferior a 2, y preferentemente inferior a 1. Estos valores deben compararse con el número kappa de las pulpas no blanqueadas, que generalmente es de entre 20 y 30. El estándar utilizado para el número kappa es el estándar NF ISO 302.

El método inventivo se lleva a cabo ventajosamente con pulpas que cumplen por lo menos uno de dichos dos criterios (brillo y número kappa), o incluso ambos.

Según una realización, el tratamiento de ozono es la única etapa del método inventivo y, por lo tanto, la etapa final del tratamiento de la pulpa. El tratamiento de ozono es, por consiguiente, parte de un método de producción más complejo, del tipo indicado anteriormente, que contiene etapas con oxígeno, con dióxido de cloro, con sosa cáustica, con peróxido de hidrógeno y opcionalmente con ozono. Por ejemplo, una secuencia completa que integra el método inventivo es del tipo ODEDZ\*, ODEDPZ\*, OZEDZ\*, en los que Z\* es el tratamiento según la invención.

Resulta claramente evidente que el método inventivo se implementa ventajosamente en pulpas al final del tratamiento y que en particular han sido sometidas a una extracción alcalina (E) previa.

Al contrario que en la técnica anterior, no existe ningún requisito de tratamiento anterior de la pulpa, particularmente una acidificación previa a temperatura elevada.

5 Alternativamente, el método inventivo comprende una etapa de tratamiento de ozono tal como se ha descrito y por lo menos una etapa posterior de blanqueamiento. En este caso se refiere a un nuevo tratamiento de ozono (Z\*) o a un tratamiento con peróxido de hidrógeno (P), con dióxido de cloro (D), con sosa cáustica (E) y/o con oxígeno combinado con peróxido de hidrógeno (OP). Por lo tanto, los tratamientos de blanqueamiento finales, que son la materia del método inventivo, pueden modificarse.

10 Debido a la reducida cantidad de lignina residual en la pulpa química que debe tratarse, el tratamiento de ozono de la invención únicamente se lleva a cabo con cantidades reducidas de ozono: menos de 5 kg de ozono por tonelada de pulpa seca (ó 0,5% en peso), preferentemente menos de 2 kg de ozono por tonelada (ó 0,2% en peso). Estas cantidades moderadas reducen el riesgo de oxidar la celulosa de una manera perjudicial a su calidad.

15 Ventajosamente, la proporción mínima de ozono introducida es de 0,01% ó 0,05% en peso de pulpa seca (0,1 kg y 0,5 kg de ozono por tonelada de pulpa, respectivamente).

20 En el contexto de la invención, el pH de la pulpa que debe tratarse no es un problema porque la etapa de tratamiento de ozono puede tener lugar a un pH de entre 2 y 10. En particular, se ha demostrado que la invención resultaba igualmente ventajosa a pH neutro, próximo a 7. En la medida en que no se requiere una acidificación previa, el método inventivo puede tener lugar a un pH igual o superior a 4. Debido a la considerable ventaja de poder trabajar a pH neutro (sin adición de ácido sulfúrico, licor menos corrosivo), el tratamiento de ozono se lleva a cabo ventajosamente a un pH de entre 4 (pH natural de la pulpa después del tratamiento con dióxido de cloro) y 8 (pH próximo al del agua pura).

25 Particularmente debido al amplio abanico de pH aceptable, el tratamiento de ozono de la invención puede llevarse a cabo directamente después de la etapa final de la secuencia utilizada para el blanqueamiento previo (preblanqueamiento) y, por lo tanto, sin lavado intermedio. Éste podría ser el caso, por ejemplo, de que la etapa final fuese un tratamiento con dióxido de cloro.

30 El método según la invención, en particular la etapa de tratamiento de ozono, puede llevarse a cabo en pulpas que presentan un amplio abanico de consistencias, correspondientes a la proporción másica entre pulpa y mezcla (pulpa+agua). Ventajosamente, el tratamiento de ozono se lleva a cabo en una pulpa con una consistencia de entre 1% y 45%, y más exactamente de entre 2% y 3% en el caso de que se utilice tecnología para consistencias bajas; de entre 3% y 12% en el caso de que se utilice tecnología para consistencias intermedias, y de entre 35% y 40% en el caso de que se utilice tecnología para consistencias elevadas.

35 El método de tratamiento de ozono según la presente invención resulta particularmente adecuado para pulpas kraft o pulpas de sulfito.

40 Tal como ya se ha indicado, se observa un tratamiento de ozono más eficiente bajo las condiciones de la invención, sin que se incremente la cantidad de ozono que debe introducirse ni daños en el material tratado.

45 De manera característica, se ha observado que, para determinados tipos de pulpa de madera dura (caducifolia), este tratamiento ha servido adicionalmente para eliminar los compuestos residuales del tipo "brea", y mejorar de esta manera la limpieza de la pulpa blanqueada.

#### Realizaciones

50 La invención y sus ventajas resultarán más evidentes a partir de las realizaciones ejemplares siguientes, conjuntamente con las figuras adjuntas. Sin embargo, dichas realizaciones son no limitativas.

La figura 1 muestra el efecto de la temperatura sobre el blanqueamiento con ozono aplicado al final de la secuencia de blanqueamiento de una pulpa kraft de madera dura mixta.

55 La figura 2 muestra el efecto de la temperatura del tratamiento final de blanqueamiento con ozono sobre el grado de polimerización de la celulosa en el caso de una pulpa kraft de madera dura mixta.

60 La figura 3 muestra el efecto de la temperatura sobre el blanqueamiento con ozono aplicado al final de una secuencia de blanqueamiento sobre una pulpa kraft de madera blanda.

#### Ejemplo 1

65 Se trató una pulpa kraft de madera blanda de una manera conocida, que presentaba un contenido de lignina residual correspondiente a un número kappa próximo a 20, utilizando una secuencia de preblanqueamiento D(EP)D. El brillo obtenido fue de 83,7% ISO.

Esta pulpa, tras lavar con agua y acidificar con ácido sulfúrico hasta un pH de 2,7, se sometió a un tratamiento de ozono, con una consistencia de 35%, en un dispositivo de laboratorio convencional que consistía de un reactor de vidrio giratorio en un baño de agua que presentaba una temperatura variable de entre 20°C y 80°C.

5 Se añadió progresivamente a la pulpa una cantidad de ozono próxima a 0,2%.  
Después de este tratamiento, se lavó la pulpa y se midió su brillo mediante los métodos estándares habituales.

10 Se muestran los resultados obtenidos en la curva de la figura 1. Muestran claramente que el incremento de temperatura de la etapa Z mejora el resultado del blanqueamiento, al contrario que las enseñanzas de la técnica anterior, según la cual, por ejemplo, el resultado a 80°C debería ser peor que a 20°C. Sin embargo, se observó que el incremento de la temperatura a niveles superiores a 80°C no resultaba ventajoso.

15 También resulta interesante observar en el presente ejemplo que el incremento de eficiencia de la etapa de ozono no se ve acompañada de una caída significativa de la calidad de la celulosa, cuyo grado de polimerización (medido según el estándar NF ISO 5351 tras la reducción con borohidruro sódico) se mantiene en niveles muy buenos. Esto se ilustra en la figura 2.

## 20 **Ejemplo 2**

Se trató una pulpa kraft de madera blanda de una manera conocida, que presentaba un contenido de lignina residual correspondiente a un número kappa próximo a 27, con una secuencia de blanqueamiento DEDED. El brillo obtenido fue de 81,9% ISO.

25 Esta pulpa, tras el lavado con agua, presentaba un pH próximo a 7. A continuación, se sometió a un tratamiento de ozono, con una consistencia de 35%, en el mismo dispositivo que en el Ejemplo 1.

30 Se añadió progresivamente a la pulpa una cantidad de ozono hasta 0,19%. Después de este tratamiento, se lavó la pulpa y se midió su brillo mediante los métodos estándares habituales.

Los resultados del blanqueamiento mediante esta etapa final de ozono se muestran en la figura 3. Son similares a los obtenidos en el Ejemplo 1. Esto resulta particularmente notable porque el pH del tratamiento es de 7, y esto, según la enseñanza de la técnica anterior, debería llevar a una rápida descomposición del ozono y, por lo tanto, a su pérdida de eficiencia.

35 En el presente ejemplo, aparentemente el rendimiento del tratamiento de ozono debería ser incluso mejor a una temperatura superior a 80°C. Sin embargo, la aplicación de una temperatura superior a 80°C podría penalizar el equilibrio térmico de la fábrica de pulpa.

## 40 **Ejemplo 3**

La misma pulpa que en el ejemplo anterior se blanqueó parcialmente mediante la secuencia DEDED, con el fin de obtener un brillo de 81,9.

45 Al contrario que en el Ejemplo 2, la pulpa no se lavó después de la etapa D final, sino que se espesó directamente hasta alcanzar una consistencia del 35%. Su pH en este punto era próximo a 4.

50 Se aplicó a esta pulpa el tratamiento de ozono según la invención a una temperatura de 80°C hasta un consumo de ozono de 0,19%.

Se obtuvo un brillo de 89% ISO, que representa el mismo resultado que en el Ejemplo 2, en el que el lavado se había llevado a cabo después de la etapa D.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método de tratamiento de una pulpa química preblanqueada, que comprende una etapa de tratamiento de ozono de dicha pulpa, llevada a cabo a una temperatura superior a 60°C pero no superior a 100°C, ventajosamente superior a 65°C y todavía más ventajosamente superior o igual a 70°C.
- 10 2. Método de tratamiento de una pulpa química preblanqueada según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de tratamiento de ozono se lleva a cabo a una temperatura de entre 80°C y 90°C, ventajosamente a una temperatura próxima a 80°C.
- 15 3. Método de tratamiento de una pulpa química preblanqueada según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la pulpa química preblanqueada presenta un nivel de brillo superior a 70%, ventajosamente superior a 80% y preferentemente próximo a 85%.
- 20 4. Método de tratamiento de una pulpa química preblanqueada según cualquier de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la pulpa química preblanqueada presenta un contenido de lignina residual correspondiente a un número kappa inferior a 2,5, ventajosamente inferior a 2, y preferentemente inferior a 1.
- 25 5. Método de tratamiento de una pulpa química preblanqueada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de ozono utilizada en la etapa de tratamiento de ozono es de entre 0,01% y 0,5% en peso, ventajosamente de entre 0,05% y 0,2% en peso de la pulpa seca.
- 30 6. Método de tratamiento de una pulpa química preblanqueada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa de tratamiento de ozono se lleva a cabo a un pH de entre 2 y 10, ventajosamente de entre 4 y 8.
- 35 7. Método de tratamiento de una pulpa química preblanqueada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa de tratamiento de ozono se lleva a cabo en una pulpa con una consistencia de entre 1% y 45%.
8. Método de tratamiento de una pulpa química preblanqueada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa de tratamiento de ozono se lleva a cabo directamente después de la etapa final de blanqueamiento, sin lavado intermedio.
9. Método de tratamiento de una pulpa química preblanqueada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la pulpa química es una pulpa kraft o de sulfito.

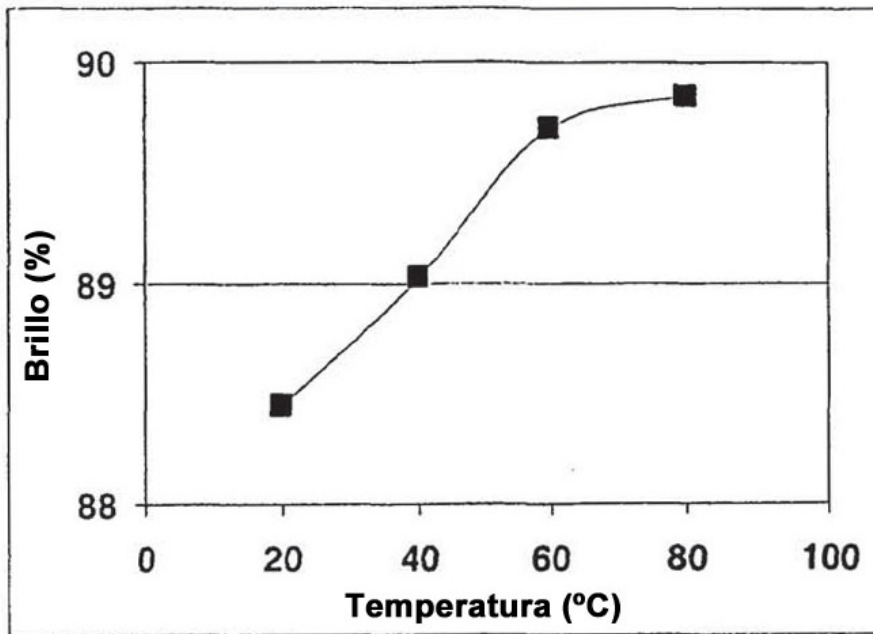


Figura 1

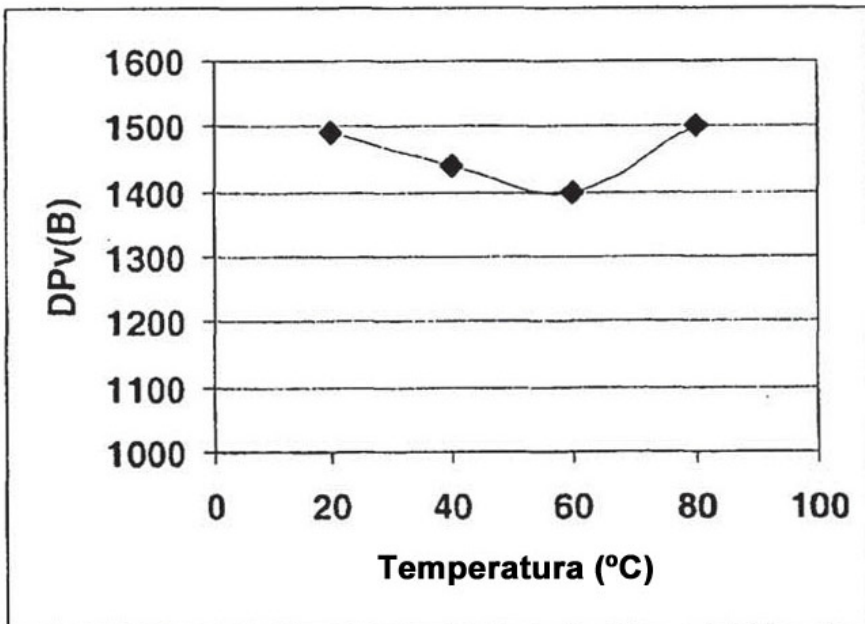


Figura 2

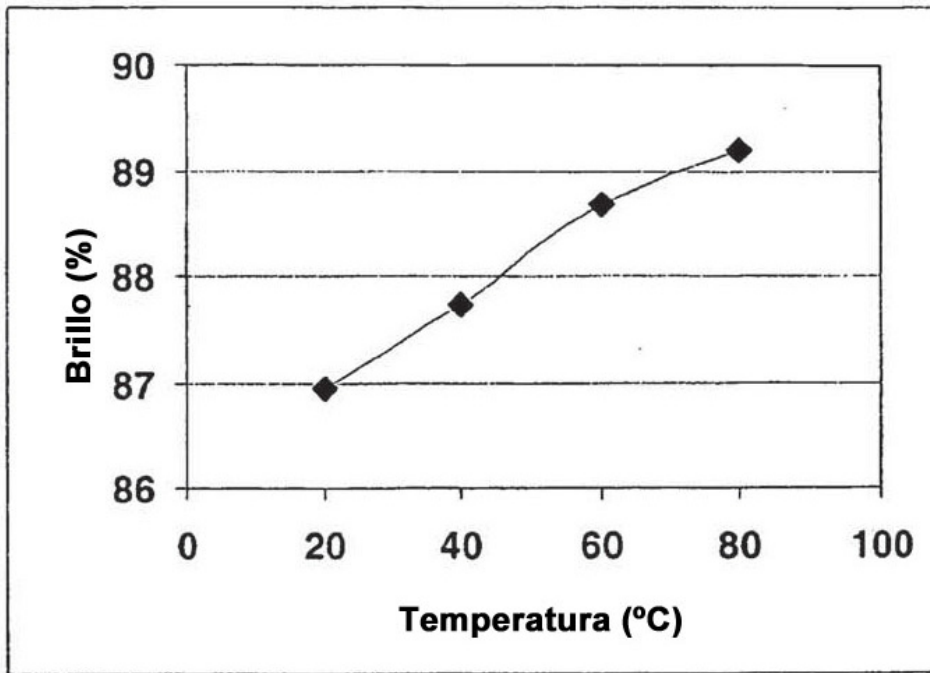


Figura 3