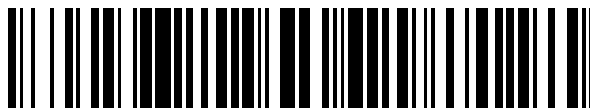


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 596**

21 Número de solicitud: 201100656

51 Int. Cl.:

**D21C 3/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**09.06.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**26.12.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:

**26.12.2012**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
(50.0%)**

**AVDA. DE SÉNECA, 2**

**28040 MADRID, ES y**

**UNIVERSIDAD PABLO DE OLAVIDE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**TIJERO CRUZ, Antonio;**

**MONTE LARA, María Concepción;**

**TIJERO MIGUEL, Julio;**

**MORAL RAMA, Ana;**

**PEREZ OT, Ildfonso y**

**DE LA TORRE MOLINA, María Jesús**

74 Agente/Representante:

**ACEBAL SARABIA, Carmen**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA COCCIÓN KRAFT DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO CON LEJÍAS ALCALINAS DE BAJA SULFIDEZ EN LA FABRICACIÓN DE PASTA CON INCORPORACIÓN DIRECTA AL DIGESTOR DE LA SAL DISÓDICA DEL DIHIDOXIANTRACENO.**

57 Resumen:

Procedimiento para la cocción kraft de material lignocelulósico con lejías alcalinas de baja sulfidez en la fabricación de pasta con incorporación directa al digestor de la sal disódica del dihidroxiantraceno.

El aditivo se obtiene en paralelo a la cocción y se incorpora al digestor de la materia lignocelulósica en su forma soluble más activa (la sal disódica del dihidroxiantraceno) durante la etapa de deslignificación extendida, en un tiempo previo a las condiciones críticas de degradación de la celulosa permitiendo, al mismo tiempo, reducir la sulfidez.

Se obtienen pastas con poco contenido en lignina (bajos índices kappa) y buenas propiedades mecánicas (baja degradación del polímero celulósico).

ES 2 393 596 A1

## **DESCRIPCION**

Procedimiento para la cocción kraft de material lignocelulósico con lejías alcalinas de baja sulfidez en la fabricación de pasta con incorporación directa al digestor de la sal disódica del dihidroxiantraceno.

### **SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente invención se refiere a un proceso de cocción de material lignocelulósico para la fabricación de papel. De forma más concreta, la invención se refiere a un proceso de cocción de material lignocelulósico con lejías alcalinas de baja sulfidez utilizando como aditivo una sal disódica del dihidroxiantraceno en la etapa de deslignificación extendida con el objeto de reducir la contaminación del proceso total de obtención de pastas de celulosa.

### **ESTADO DEL ARTE**

La cocción de materiales lignocelulósicos para la fabricación de pasta de celulosa ha de cumplir, actualmente, determinados requisitos ambientales descritos en los documentos de referencia de la Unión Europea. El documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles en la Industria Papelera refleja el intercambio de información (BREF) que publica la Oficina Europea para el Control y Prevención Integrado de la Contaminación (European IPPC Bureau) en cumplimiento de la Directiva Directiva 2008/1/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de enero de 2008, donde se establecen las condiciones que han de cumplir los procesos de cocción de pastas celulósicas químicas para que sean considerados Mejores Técnicas Disponibles, (MTD) o Best Available Techniques (BAT). Entre ellas, destacan la reducción del contenido final de lignina en las pastas obtenidas lavadas (expresada por números Kappa bajos) mediante deslignificación extendida y, en el caso de los procesos Kraft, la reducción de la sulfidez e, incluso, la eliminación total de azufre, sustituyendo a los procesos Kraft por procesos en los que se emplea únicamente álcali, tales como los procesos a la sosa.

En el proceso Kraft la deslignificación se lleva a cabo en un digestor utilizando como agente deslignificante una lejía constituida por hidróxido sódico y sulfuro sódico. En una etapa inicial, a temperaturas más bajas, se disuelve un 20-25% de lignina pero a temperaturas superiores a 140°C, en la etapa principal, la velocidad de deslignificación se incrementa y se completa aproximadamente el 90% de la deslignificación. Finalmente, la etapa de eliminación de lignina residual (deslignificación extendida) se inicia cuando el contenido de lignina es aproximadamente un 10% del nivel original y la velocidad es claramente menor y está regulada por la cantidad de álcali y la temperatura.

10

Las reacciones que tienen lugar durante la digestión Kraft no son totalmente conocidas, ya que la multiplicidad de compuestos presentes en el medio reactivo y la complejidad de la lignina dificultan la determinación de las reacciones determinantes de la velocidad global; pero se sabe que la presencia de sulfuro acelera la disolución de la lignina sin que aumente la degradación de la celulosa y que el ataque a las moléculas de lignina implica la formación de grupos que hacen a la lignina más soluble en el álcali. Así, de forma general, se puede decir que el hidróxido sódico actúa como principal agente degradante de la lignina mientras que el sulfuro sufre un proceso de hidrólisis dando lugar a hidrosulfuro que se encarga de solubilizar la lignina degradada formando tioligninas que se descomponen con formación de azufre elemental que, a su vez, en las condiciones de pH y temperatura existentes en el digestor, se desproporciona a hidrosulfuro y tiosulfato, produciendo olores sulfurosos difíciles de evitar.

25 La cocción kraft se caracteriza por una relativa baja selectividad y, por ello, la cocción se tiene que detener con altos contenidos en lignina para evitar la paralela degradación de los carbohidratos y las consiguientes pérdidas en rendimiento y calidad de la pasta. La lignina residual se elimina en una etapa posterior de blanqueo utilizando productos químicos costosos y contaminantes. Esta carga contaminante se puede reducir  
30 disminuyendo el contenido de lignina en las pastas mediante un tratamiento prolongado de la deslignificación (deslignificación extendida) durante el proceso de cocción bajo condiciones que garanticen la calidad de las mismas. De este modo, las

fábricas de pastas químicas en las que se obtienen pastas de bajo índice Kappa, dan lugar a menores emisiones de contaminantes hídricos, especialmente cuando se comparan entre sí las cargas contaminantes de los vertidos generados a lo largo de todas las etapas de producción de las pastas de celulosa, que comprenden los procesos  
5 de cocción, lavado de pastas, refinado y blanqueo.

Sin embargo, la obtención de pastas Kraft por deslignificación extendida presenta inconvenientes cinéticos, según Gilarranz et al (Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 1955-1959 M. A. Gilarranz, A. Santos, J. García, M. Oliet, and F. Rodríguez). En esta  
10 investigación se concluye que la influencia del sulfuro sobre la cinética del proceso de cocción decrece a medida que se intensifica la deslignificación, hasta llegar a alcanzarse condiciones cinéticas en las que la velocidad de reacción es independiente de la concentración sulfuro en la extracción de la lignina más íntimamente unida a la  
madera (bulk lignine).

15

La cantidad de lignina separada en la etapa de deslignificación residual depende de la concentración de anión hidroxilo, y en menor extensión, del ión sulfuro. En la etapa final de deslignificación, la velocidad de reacción es independiente de la concentración de sulfuro, y depende exclusivamente de la concentración de álcali  
20 (Santos, A.; Rodríguez, F.; Gilarranz, M. A.; Moreno, D.; García-Ochoa, F. Kinetic Modeling of Kraft Delignification of *Eucalyptus globulus*. Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36 (10), 4114).

Sin embargo, cuando se intensifica la acción del álcali cáustico sobre el material  
25 lignocelulósico, bien sea por el aumento de la concentración, de la temperatura, del tiempo de residencia, o por la acción conjunta de algunas de estas variables, se produce una degradación de la celulosa constituyente noble y principal de la pasta obtenida, con pérdida de propiedades físicas y químicas de los papeles que se obtienen con estas pastas. Por otro lado, la sulfidez en las lejías blancas empleadas en la  
30 cocción ejerce un papel de protección de las fibras celulósicas, de modo que al intensificar la severidad de la cocción y al reducir la sulfidez, disminuyen las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa obtenida.

Por todo ello, sería deseable poder realizar un proceso de deslignificación extendida donde se consiguieran pastas con poco contenido en lignina (bajos índices kappa) y buenas propiedades mecánicas (baja degradación del polímero celulósico).

5

Con este fin, se han utilizado aditivos de cocción como quinonas e hidroquinonas (US4213821) o sosa-antraquinona (US5595628). La utilización de antraquinona en las cocciones alcalinas es conocida desde 1977 (Holton, H.H., "Soda Additive Softwood Pulping: A Major New Process", Pulp and Paper Canada 78(10): T218-T223 (1977)).

10 Su efecto sobre la estabilización de la celulosa fue puesto de manifiesto en 1978 por Lowendahl en L. and Samuelson, O., "Carbohydrate Stabilization During Soda Pulping UIT Addition of Anthraquinone", Tappi 61(2): 19-21, (1978). También se ha utilizado en etapas previas a la cocción (US41273449). Aunque aumenta la velocidad de deslignificación, reduce parcialmente la hidrólisis de los carbohidratos, permite  
15 reducir la sulfidez empleada en el proceso, mejora el rendimiento en pasta y reduce la cantidad de productos en la pasta, sin embargo, el uso de antraquinona como catalizador en el proceso kraft tiene algunos inconvenientes como su adhesión a las paredes de los condensadores/evaporadores en las etapas posteriores a la cocción, durante el tratamiento de las lejías negras (US4481073) o, fundamentalmente, su  
20 insolubilidad en medio alcalino.

La sal disódica del dihidroxiantraceno ha sido también empleada como aditivo de cocción. Así, el documento Re. 32,943 describe un proceso de cocción de material lignocelulósico a temperaturas comprendidas entre 150 y 180°C en presencia de  
25 hidroxiantracenos y derivados, entre los que se encuentra la sal sódica del 9,10-dihidroxiantraceno como aditivo preferido en una proporción 0,01 y 0,1% en peso sobre la madera seca. El documento US 4,363,700 describe igualmente un proceso de cocción de material lignocelulósico a una temperatura entre 145 y 180°C, un contenido en álcali efectivo del 8-40% y sulfidez entre 3-50% (ambos sobre madera  
30 seca) donde se emplea como aditivo, entre otros, la sal disódica del dihidroxiantraceno en una cantidad de 0,01 a 5% junto con un agente reductor que puede ser un sulfito, hidrosulfito, tiosulfato o formato de sodio, potasio o amonio, en una proporción de

0,49 a 5% equivalentes en términos de  $\text{Na}_2\text{O}$ . También Tagas Dutta (Tesis, 1998, “Kraft pulping of Douglas-Fir with soluble anthraquinone”) estudió el efecto de la sal disódica del dihidroxiantraceno en la cocción de material lignocelulósico en comparación con el efecto de la antraquinona y concluyó que, durante las primeras etapas de deslignificación, la sal disódica del dihidroxiantraceno tiene peor efecto que la antraquinona sobre el índice kappa de la pasta resultante. No obstante, según avanza la deslignificación y el índice Kappa disminuye tiene un efecto mayor que la antraquinona y, para una misma conversión, con la sal disódica del dihidroxiantraceno se obtienen índices kappa de 7 a 20 unidades más bajos que con antraquinona. Además, el efecto de la sal disódica del dihidroxiantraceno es más pronunciado a niveles de sulfidez más bajos que en el caso de la antraquinona. El mecanismo de acción de la sal disódica del dihidroxiantraceno es bastante similar al de la antraquinona pero, debido a su potencial redox más bajo, el ciclo redox comienza con la reducción de la lignina en lugar de la oxidación de los carbohidratos. Su solubilidad en medio alcalino hace que pueda ser añadida en forma de disolución al sistema de cocción, a diferencia de la antraquinona que, debido a su insolubilidad, se añade en forma de gránulos. En los procesos anteriormente descritos la sal disódica del dihidroxiantraceno se añade directamente al reactor de cocción.

La presente invención propone, sin embargo, un procedimiento integrado en el proceso de obtención de pastas kraft donde la utilización del aditivo de cocción es más eficaz, especialmente en aquellas etapas de la deslignificación extendida en las que el sulfuro es menos eficaz y en las que las fibras celulósicas experimentan mayor degradación. En concreto, la presente invención propone un procedimiento de deslignificación extendida donde el aditivo se obtiene en paralelo a la cocción y se incorpora al digestor de la materia lignocelulósica en su forma soluble más activa (la sal disódica del dihidroxiantraceno) y en un tiempo previo a las condiciones críticas de degradación de la celulosa permitiendo, al mismo tiempo, reducir la sulfidez y, por tanto, los efectos ambientales debidos al sulfuro durante la cocción y durante la recuperación de las lejías negras. Además, el efecto protector del aditivo sobre el biopolímero celulosa tiene como efecto asociado la mejora de las variables que miden el grado de polimerización de la celulosa, como la viscosidad.

## DESCRIPCIÓN

La presente invención consiste en el empleo, como aditivo de cocción, de la sal disódica del dihidroxiantraceno, soluble en medio alcalino y directamente activa  
5 durante la etapa del proceso de cocción donde se inicia de forma más acusada la hidrólisis alcalina de la celulosa, conocida como reacciones de pelado.

El procedimiento objeto de la presente invención consiste en un proceso de deslignificación de materia lignocelulósica forestal o agrícola o procedente de  
10 residuos os subproductos de procesos agrícolas o forestales donde, de forma paralela a la digestión, se lleva a cabo en un reactor auxiliar, la reducción de antraquinona en medio alcalino para obtener la sal disódica del dihidroxiantraceno mediante lejías del mismo proceso kraft o disoluciones que sosa, potasa o cualquier álcali cáustico y un agente reductor como sulfuro, bisulfuro, sulfito, bisulfito, hidrosulfito o ditionito de  
15 sodio, potasio o cualquier otro catión alcalino o alcalinotérreo.

La conversión de la antraquinona es independiente de la marcha del reactor principal, por lo que se puede alimentar el aditivo de forma soluble y activa desde el reactor auxiliar al digestor principal en la etapa de deslignificación extendida en la que la  
20 celulosa puede resultar más degradada por el álcali, mejorando así la obtención de pastas de celulosa, tanto por la mayor eficacia del aditivo catalizador como por su efecto protector sobre la celulosa.

La figura 1 muestra un esquema del proceso de obtención de pastas objeto de la  
25 invención. Al reactor auxiliar, se incorpora una pequeña proporción entre un 5% y un 10 % de las lejías de sosa y sulfuro sódico empleadas en el proceso kraft, junto con la cantidad de antraquinona necesaria para dosificar al reactor o al digestor de cocción en la proporción que se determine como óptima, (entre el 0.01 y el 0,5%,) pero generalmente inferior al 0,1% sobre madera seca al aire. Se calienta con agitación, al  
30 menos 30 minutos, para completar la conversión del aditivo, a una temperatura superior a 150°C, a presión de saturación a la temperatura alcanzada.

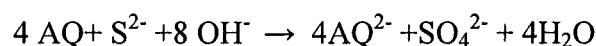
En el citado reactor auxiliar tiene lugar la reacción de reducción de la antraquinona a la forma de sal disódica del dihidroxiantraceno, cuya cinética fue estudiada por Rodríguez et al. en "Study of antraquinone reaction with sodium sulphide" (Chem. Eng. J., 63(1996) 37-43).

5

La temperatura, presión y tiempo de residencia en este reactor se optimiza en casa proceso para que, preferiblemente, el reactor auxiliar opere a una temperatura superior a la del reactor de cocción, de modo que la presión en el reactor auxiliar sea ligeramente superior a la del digestor de cocción. Mediante estas condiciones de presión diferencial positiva entre el reactor auxiliar y el digestor, se facilita la descarga controlada del aditivo de cocción ya convertido en su forma más activa, a través de una conducción en la que se puede intercalar un filtro.

Los estudios termodinámicos previos indican que el ión sulfuro no puede ser oxidado a azufre elemental, sulfato o tiosulfato a temperatura ambiente. A temperatura en torno a 100° C, la reducción de la antraquinona transcurre con formación de sulfato y tiosulfato. A temperaturas superiores a 150° C y pH >12 la conversión de antraquinona (representada por la notación simplificada AQ), transcurre con conversión total de la misma, conforme a la reacción:

20



La antraquinona en dispersión reacciona con disminución del tamaño de las partículas sólidas por formación del compuesto soluble, alcanzándose conversiones completas en menos de una hora. Esta reacción hace innecesario el empleo de dispersantes en el aditivo, cuando se emplea en la forma de antraquinona.

En efecto, numerosos estudios relacionados con el empleo de la antraquinona concluyen que el aditivo no es activo hasta su transformación a la forma de sal sódica soluble del dihidroxiantraceno, si el aditivo se incorpora al reactor de digestión del material lignocelulósico, purificado de sus impurezas insolubles que están constituidas principalmente por antraceno y sus homólogos, hidrocarburos aromáticos



polinucleados, y mediante su reducción en medio alcalino en el reactor auxiliar y se alimenta de esta manera al digestor principal en su forma activa.

### **Breve descripción de las figuras**

5 La Figura 1 muestra el esquema del proceso propuesto.

### **Modo de realización de la invención**

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pretenden ser limitativos de su alcance.

10

Aunque el procedimiento propuesto es aplicable a cualquier material celulósico, los estudios se han centrado en el la especie forestal *Eucalyptus Globulus*, que se emplea mayoritariamente en la Península Ibérica. El contenido de lignina total de distintas subespecies de *Eucalyptus Globulus* está comprendido entre el 25 y el 28% sobre madera seca al aire. Conforme a ensayos realizados y a la bibliografía consultada, se puede considerar que la separación de la lignina residual se inicia cuando se ha separado un 80% de la lignina total; para extender la deslignificación por el proceso kraft se ha de superar el 90% de deslignificación. La cocción hasta un número kappa de las pastas no blanqueadas inferior a 15 exige alcanzar contenidos de lignina residual inferiores al 2,5% en la pasta lavada, antes del blanqueo. Los ensayos se han llevado a cabo con astillas del tamaño estándar, 0,5 x 2,5 x 0,4 cm.

15  
20

### **Ejemplo 1**

Cocción de referencia Kraft convencional.

25

Se emplea un digestor por cargas de 6 litros de capacidad, con recirculación de lejías, en el que se efectúa una cocción Kraft, con las siguientes características:

### Materias primas y reactivos:

30

Astillas: *E.Globulus* de las dimensiones citadas anteriormente.

Lejías:

Hidromódulo: 4:1 L de lejía/ kg de madera seca al aire

Álcali activo, como Na<sub>2</sub>O: 35 g/L

Álcali activo, como Na<sub>2</sub>O: 15 %

Álcali eficaz: 13,125 %

Sulfidez: 25%

5 Condiciones de cocción:

Tiempo hasta alcanzar la temperatura máxima (min): 120

Tiempo de cocción (min): 90

Temperatura máxima (°C):160

Factor H: 704

10 Características de las pastas:

Índice kappa, IK = 16,0

Viscosidad intrínseca, IV =1335 mL/g

Rendimiento total: 54,3 %

Grado de polimerización = 4756

15

**Ejemplo 2**

Cocción Kraft convencional con adición de antraquinona con dispersante y antraquinona según describe el documento "AQ/Surfactant Combination, a Better Digester Additive than AQ". in *91st Annual Meeting Preprints - Pulp and Paper Technical Association of Canada*. Montreal, QC, Canada. 2005.

20

Se emplea un digestor por cargas de 6 litros de capacidad, con recirculación de lejías, en el que se efectúa una cocción Kraft, con las siguientes características:

25 Materias primas y reactivos:

Astillas: *E. Globulus* de las dimensiones citadas anteriormente.

Lejías:

Hidromódulo: 4:1 L de lejía/ kg de madera seca al aire

30

Sulfidez, como IS: 25%

Álcali activo, como Na<sub>2</sub>O: 15 %

Álcali eficaz: 13,125 %

Antraquinona (AQ): 0,05% sobre madera seca al aire

Condiciones de cocción:

- 5           Tiempo hasta la temperatura máxima: 120 minutos  
            Tiempo de cocción: 90 minutos  
            Temperatura máxima: 160 °C  
            Factor H= 704

Características de las pastas:

- 10           Índice kappa, IK = 14,3  
            Viscosidad intrínseca, IV =1452 mL/g  
            Rendimiento total: 56,1 %  
            Grado de polimerización = 5217

15    **Ejemplo 3**

Cocción especial, realizada según el procedimiento propuesto:

Se emplea un digestor por cargas de 6 litros de capacidad, con recirculación de lejías, en el que se efectúa una cocción Kraft, con las siguientes características:

20

Materias primas y reactivos:

Astillas: *E. Globulus* de las dimensiones citadas anteriormente.

Lejía:

- 25           Hidromódulo: 4:1 L de lejía/ kg de madera seca al aire  
            Álcali activo, como Na<sub>2</sub>O: 15% sobre madera seca  
            Sulfidez: 5%  
            Álcali eficaz: 14,625%

Condiciones de cocción

- 30           Tiempo hasta la temperatura máxima: 120 minutos  
            Tiempo de cocción: 120 minutos  
            Temperatura máxima: 170°C

Factor H: 2073

Paralelamente a la cocción de la madera, se dispone un reactor auxiliar, de 1L de capacidad total y 0,5 L de capacidad útil en el que se efectúa la reacción de reducción de la antraquinona a la sal disódica del dihidroxiantraceno, en disolución alcalina con una lejía de composición semejante a la alimentada en el digestor.

Lejía:

$\text{Na OH} = 50\text{g/L como NaOH} \Leftrightarrow 38,75 \text{ g/L como Na}_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{S} = 2,60 \text{ g/L como Na}_2\text{S} \Leftrightarrow 2,07 \text{ g/L como Na}_2\text{O}$

10

Que corresponden a 40,8 g/L de álcali activo como  $\text{Na}_2\text{O}$ , y 37,71 g/L como álcali efectivo y sulfidez del 5%.

Antraquinona, concentración inicial de 0,5 g/L, que una vez incorporada al digestor, da lugar a una proporción de 0,025 % de antraquinona equivalente, sobre madera seca al aire.

15

La adición de la sal disódica del dihidroxiantraceno, tiene lugar en una disolución alcalina de composición inicial semejante a la alimentada en el digestor.

La temperatura del reactor se eleva a 175°C, con una rampa de una hora; a esta temperatura, se alcanza una presión aproximada de 892 kPa. Se mantiene la temperatura en el reactor auxiliar agitado, durante 30 minutos, en estas condiciones se alcanza la conversión total de la antraquinona a la forma de sal disódica de dihidroxiantraceno (DDA).

20

A la temperatura de 175 °C en el reactor auxiliar se alcanza una presión aproximada de 100kPa superior a la existente en el digestor a 170°C. Esta diferencia de presiones favorece la descarga de este reactor en el digestor, incluso permite la retención de las impurezas no solubilizadas presentes en la antraquinona, a través de un filtro intercalado entre ambos.

30

Características de las pastas:

Índice kappa,  $\text{IK} = 11.7$

Viscosidad intrínseca, IV =1625 mL/g

Rendimiento total: 53,1.0 %

Grado de polimerización = 5904

- 5 En la tabla ser resume el resultado de la deslignificación llevada a cabo según los ejemplos mostrados.

	Convencional	AQ + Dispersante	DDA integrado
Lejías			
Hidromódulo	4	4	4
Álcali Activo (%)	15	15	15
Álcali Efectivo (%)	13,125	13,125	14,625
Sulfidez (%)	25	25	5
Aditivo	-	AQ (0,05%)	0,025% AQ equivalente
Condiciones Cocción			***
Tiempo hasta T <sub>máx</sub> (min)	120 90	120 90	120 120
Tiempo cocción (min)	160	160	170
T <sub>máx</sub> (°C)	704	704	2073
Factor H	618	618	792
Presión absoluta (kPa)			
Reactor auxiliar			
Capacidad total (L)			1
Capacidad útil (L)			0,5
NaOH (g/L)			50
Na <sub>2</sub> S (g/L)			2,60
Sulfidez (%)			5
AQ (g/L)			0,5

Tiempo hasta T <sub>máx</sub> (min)			90
T <sub>máx</sub> (°C)			175
Presión absoluta (kPa)			892
Tiempo agitación (min)			30
Características pastas			
Índice Kappa	16,0	14,3	11,7
Viscosidad intrínseca (mL/g)	1335	1452	1625
Rendimiento total (%)	54,3	56,1	53,1
Grado polimerización	4756	5217	5904

Hidromódulo: litros lejía / kg madera seca

Álcali Activo: NaOH + Na<sub>2</sub>S

Álcali Efectivo: NaOH + ½ Na<sub>2</sub>S

Sulfidez: NaOH/(NaOH+Na<sub>2</sub>S)

5

Se pone de manifiesto, por comparación entre estos ejemplos que el objetivo fundamental de la descarga del aditivo en el digestor es la optimación de la protección de la celulosa, de modo que se incorpore al reactor en la fase de la cocción en que resulta más necesaria. En efecto, durante las primeras etapas de la cocción, la celulosa está protegida por la lignina cementante y por las hemicelulosas. También cabe destacar que la presencia de sulfuro sódico no tiene un efecto apreciable sobre la cinética en la fase avanzada de la deslignificación profunda, aunque si mantiene su efecto protector sobre la celulosa. Pero cuando se incorpora el sulfuro al comienzo del proceso, una parte importante del mismo se ha consumido cuando se alcanzan las etapas más críticas desde el punto de vista de la degradación de la celulosa.

15

La forma reducida de la antraquinona presenta efectos de protección sobre la celulosa, que se hacen más necesarios a medida que se han eliminado, por disolución en la lejía, de la lignina cementante de las fibras. También se ha comentado que en el  
5 proceso de deslignificación extendida, una proporción mayoritaria de la lignina ha pasado a las lejías, y gran parte de las hemicelulosas han pasado a disolución, por lo que el efecto de degradación del álcali sobre la celulosa se hace más intenso. En nuestra experiencia, para igual grado de deslignificación dado por el Índice Kappa, y especialmente para valores de este índice bajos (deslignificación extendida) todos los  
10 aspectos reseñados contribuyen a un mayor rendimiento de pastas, mejor calidad de las mismas y menores cargas contaminantes en su producción.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de pastas de celulosa de bajo índice Kappa por cocción kraft de materia lignocelulósica empleando como aditivo la sal disódica del dihidroxiantraceno caracterizado porque el aditivo de cocción se activa en un reactor auxiliar por reducción de antraquinona en medio básico y se introduce a la cocción en la etapa de deslignificación extendida.  
5
2. Procedimiento de obtención de pastas de celulosa de bajo índice Kappa por cocción kraft de materia lignocelulósica empleando como aditivo la sal disódica del dihidroxiantraceno, según reivindicación 1, donde el medio básico es una disolución de sosa, potasa o cualquier álcali cáustico y el agente reductor es sulfuro, bisulfuro, sulfito, bisulfito, ditionito o hidrosulfito de sodio, potasio o cualquier otro catión alcalino o alcalinotérreo.  
10  
15
3. Procedimiento de obtención de pastas de celulosa de bajo índice Kappa por cocción kraft de materia lignocelulósica empleando como aditivo la sal disódica del dihidroxiantraceno, según reivindicaciones 1 y 2, donde la reducción de antraquinonas se lleva a cabo con lejías kraft de hidróxido sódico y sulfuro sódico.  
20
4. Procedimiento de obtención de pastas de celulosa de bajo índice Kappa por cocción kraft de materia lignocelulósica empleando como aditivo la sal disódica del dihidroxiantraceno, según reivindicaciones anteriores, donde la presión del reactor auxiliar es superior a la presión en el reactor de cocción y el aditivo se introduce desde el reactor auxiliar al reactor de cocción por diferencia de presión.  
25
5. Procedimiento de obtención de pastas de celulosa de bajo índice Kappa por cocción kraft de materia lignocelulósica empleando como aditivo la sal disódica del dihidroxiantraceno, según reivindicación 1, donde opcionalmente se puede purificar el aditivo de sus impurezas no activas, mediante retención en un filtro antes de ser dosificado desde el reactor auxiliar al reactor de cocción.  
30



6. Procedimiento de obtención de pastas de celulosa de bajo índice Kappa por cocción kraft de materia lignocelulósica empleando como aditivo la sal disódica del dihidroxiantraceno, según reivindicaciones anteriores, donde la materia lignocelulósica es forestal o agrícola o residuos o subproductos de procesos agrícolas o forestales.
- 5

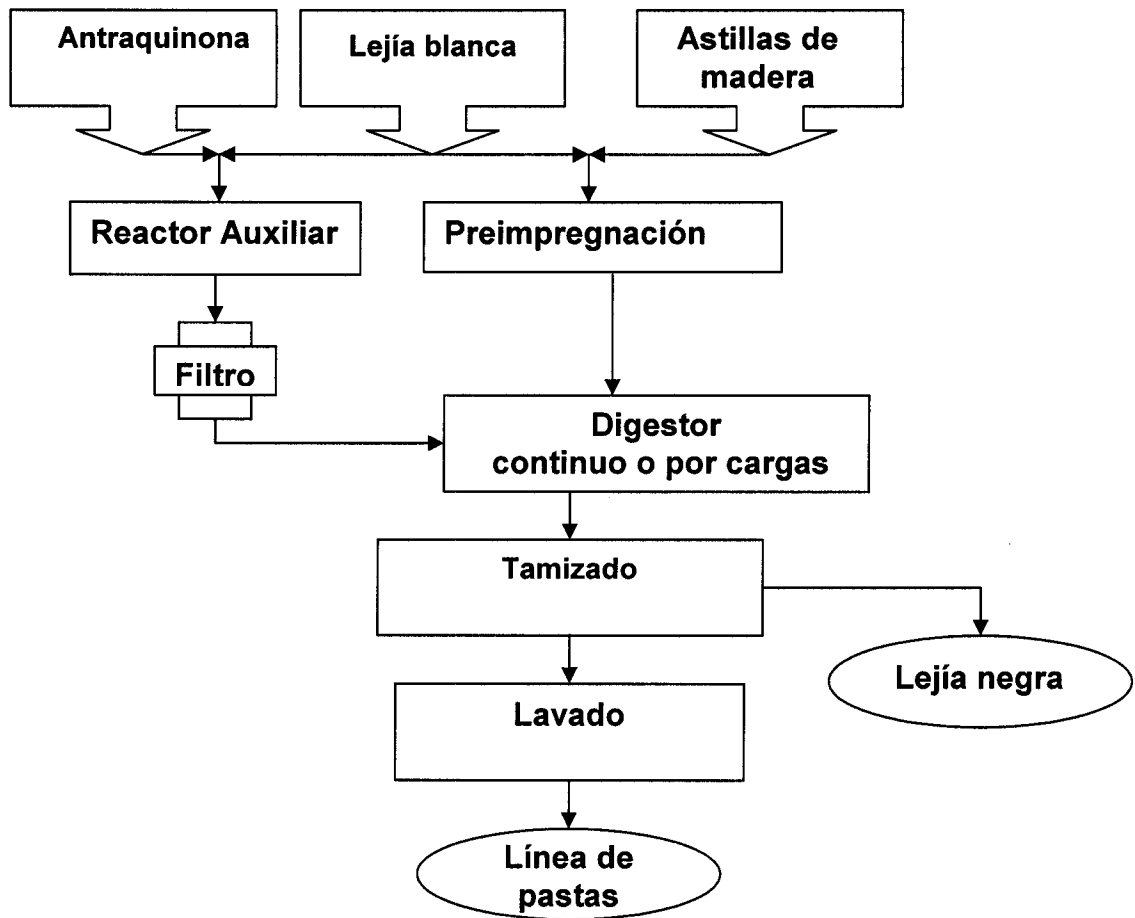


FIGURA 1



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201100656

②② Fecha de presentación de la solicitud: 09.06.2011

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **D21C3/00** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 4764252 A (SHIN YOICHI; WADA ISAO; KIDO JUNICHIRO; EIMAEDA SHIGERU) 16.08.1988	1-6
A	US 4363700 A (WADA ISAO; KIDO JUN-ICHIRO; KOIDO KAZUO) 14.12.1982	1-6
A	US 4181565 A (NAKAMURA MASATO; NOMURA YOSHIKA; UCHIMOTO IWAHIRO) 01.01.1980	1-6
A	JP63126984 (KAWASAKI KASEI CHEMICALS) 30.05.1988, recuperado de WPI en EPOQUENET. Resumen de la base de datos.	1-6

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
21.02.2012

Examinador  
I. Rueda Molíns

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

D21C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXT

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.02.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-6	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-6	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 4764252 A (SHIN YOICHI; WADA ISAO; KIDO JUNICHIRO; EIMAEDA SHIGERU)	16.08.1988
D02	US 4363700 A (WADA ISAO; KIDO JUN-ICHIRO; KOIDO KAZUO)	14.12.1982
D03	US 4181565 A (NAKAMURA MASATO; NOMURA YOSHIKA; UCHIMOTO IWAHIRO)	01.01.1980
D04	JP63126984 (KAWASAKI KASEI CHEMICALS) recuperado de WPI en EPOQUENET. Resumen de la base de datos.	30.05.1988

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración****NOVEDAD Y ACTIVIDAD INVENTIVA (Artículos 6 y 8 LP11/1986)**

En la solicitud de patente se reivindica un procedimiento de obtención de pastas de celulosa, de bajo índice Kappa por cocción kraft, de materia lignocelulósica empleando como aditivo la sal disódica del dihidroxiantraceno caracterizado porque el aditivo de cocción se activa en un reactor auxiliar, por reducción de antraquinona en medio básico y se introduce a la cocción, en la etapa de deslignificación extendida.

En el estado de la técnica se encuentran documentos como el D01, D02, D03 y D04, que divulgan como la sal disódica del dihidroxiantraceno es empleada como aditivo de cocción. En ninguno de los documentos citados (D01, D02, D03 y D04) la introducción del citado aditivo se introduce a la cocción en la etapa de deslignificación extendida. Por tanto, las reivindicaciones 1-6 presentan novedad y actividad inventiva según lo establecido en los Artículos 6 y 8 LP 11/1986.