

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 730**

51 Int. Cl.:

**D21C 9/10** (2006.01)

**D21C 9/12** (2006.01)

**D21C 9/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2013 PCT/FI2013/050360**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13150184**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2013 E 13718608 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 2834407**

54 Título: **Método de blanqueo de la pasta de celulosa**

30 Prioridad:

**03.04.2012 FI 20125378**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.02.2017**

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (20.0%)  
Porkkalankatu 3  
00180 Helsinki, FI;  
ANDRITZ OY (20.0%);  
UPM-KYMMENE CORPORATION (20.0%);  
STORA ENSO OYJ (20.0%) y  
METSÄ FIBRE OY (20.0%)**

72 Inventor/es:

**VUORINEN, TAPANI;  
JÄÄSKELÄINEN, ANNA-STIINA y  
LINDBERG, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

**SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro**

ES 2 600 730 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 blanqueo de la pasta de celulosa

- 5 La presente invención se refiere a un proceso de blanqueo de la pasta. Más específicamente, la invención se refiere al uso de amina como un catalizador en el blanqueo.

**Antecedentes**

- 10 En la fabricación de pasta química, las astillas de madera se digieren con la ayuda de una solución química para solubilizar una porción de la lignina de la misma efectuando la eliminación de la lignina. Por lo general, estos procedimientos digestivos comprenden sulfito, sulfato (Kraft), sulfito de sodio y procesos modificados. La digestión se lleva a cabo en un modo continuo o en un proceso de digestión por lotes.

- 15 Una vez que las astillas de madera se han digerido, el material de pasta resultante es generalmente fibras de celulosa de color oscuro, concretamente, pasta marrón. Este material se denomina pasta sin blanquear. El color oscuro significa que no toda la lignina se ha eliminado durante la digestión y que la lignina remanente se ha modificado químicamente. La suspensión de pasta procedente del proceso de digestión contiene material orgánico disuelto y sustancias químicas de cocción inorgánicas utilizadas. El objetivo del lavado de la pasta marrón después de la digestión es recuperar la máxima sustancia orgánica disuelta posible para la producción de energía y la mayor parte posible de las valiosas sustancias químicas inorgánicas posible para la regeneración con una cantidad mínima de dilución.

- 20 Al eliminar la lignina, las fibras de madera se pueden separar entre sí con el fin de permitir la formación de una red de fibras. Se necesita el blanqueo para aumentar aún más el brillo de la pasta. Después del lavado, la primera etapa de blanqueo es generalmente la deslignificación con oxígeno donde para la deslignificación se utiliza licor blanco oxidado y/o hidróxido de sodio. En las modernas líneas de fibra, el desanudado, cribado y lavado se llevan a cabo después de la deslignificación con oxígeno. El filtrado del lavado después de la deslignificación con oxígeno se utiliza como líquido de lavado en el lavado de la pasta marrón es decir, lavado a contracorriente.

- 25 La pasta del proceso de la digestión y la deslignificación con oxígeno contiene inevitablemente material sólido no deseado. Algunas de las astillas pueden no haber sido cocidas adecuadamente y parte del material fibroso puede no estar completamente en forma de fibras individuales. Los contaminantes distintos de la madera también pueden entrar en la cocción junto con las astillas. El propósito de desanudado, es decir, la eliminación de nudos y del cribado es el de eliminar las impurezas y partículas desfibradas de la corriente principal de pasta para reducir el consumo de sustancias químicas de blanqueo. En las líneas de fibra más antiguas o si se usan filtros de vacío y prensas de lavado, el desanudamiento se hace después del proceso de digestión.

- 30 Posteriormente, el blanqueo es a menudo un proceso de múltiples etapas que emplea cloro, dióxido de oxígeno, ozono, peróxido de hidrógeno, hidróxido de sodio, peroxiácidos, enzimas o una mezcla de los mismos. Todavía hoy, el dióxido de cloro es una opción preferida como sustancia química de blanqueo en muchos países. El proceso con dióxido de cloro tiene varias ventajas, tales como buena capacidad de blanqueo en comparación con, por ejemplo, el hipoclorito y proporciona buenos valores de resistencia y brillo a la pasta resultante. A pesar de su amplio uso, el proceso con dióxido de cloro no está exento de inconvenientes. A pesar de que el precio del dióxido de cloro es competitivo en comparación con otros productos químicos, los costes del equipamiento y la carga en los sistemas de agua suponen una presión para disminuir su consumo o incluso que se encuentren soluciones alternativas de blanqueo.

- 35 Las razones para el gran consumo de productos químicos de blanqueo comprenden reacciones secundarias en las que el producto químico se consume sin ningún efecto sobre la calidad del producto de fabricación de pasta. Por ejemplo, los metales pesados unidos a grupos ácido carboxílico tienden a aumentar el consumo de productos químicos de blanqueo por la descomposición de los productos químicos, así como los constituyentes químicos formados o liberados durante la fabricación de pasta, tales como grupos de ácido hexenurónico, que reaccionan además con el producto químico de blanqueo.

- 40 Varios métodos conocidos están discutiendo la eliminación de metales, por ejemplo, mediante el uso de agentes quelantes o agentes complejantes de diversos tipos. Agentes complejantes de la clase de amina terciaria tales como DTPA (dietilentriamina ácido pentaacético), se han utilizado en los procesos de fabricación de pasta para la eliminación de metales de ciertas etapas de fabricación de la pasta, tales como la etapa de oxidación, a fin de proporcionar tiempos de reacción adecuadamente largos para los agentes oxidantes tales como peróxido de hidrógeno, cuya descomposición tiende a catalizar los metales.

- 45 En la fabricación de pasta la mayor parte de la lignina se elimina en la digestión y solo una pequeña porción, un pequeño porcentaje, permanece en la suspensión de pasta. Con el fin de reducir aún más este contenido de lignina restante se requiere una considerable cantidad de productos químicos de blanqueo en proporción a la cantidad de la lignina residual. Esto sugiere, sin embargo, que los métodos o productos químicos de blanqueo aplicados

actualmente son, sin embargo ineficaces.

El ácido hexenurónico se forma durante la fabricación de pasta Kraft a través de la modificación del componente de hemicelulosa de la madera. Durante el blanqueo, el intermedio electrófilo de dióxido de cloro, tal como el ácido hipocloroso reacciona fácilmente con ácido hexenurónico dando como resultado un aumento del consumo del producto químico de blanqueo. Generalmente, la eliminación de ácido hexenurónico de la pasta antes del blanqueo se lleva a cabo usando el proceso de hidrólisis ácida selectiva lo que se traduce en la conversión del ácido hexenurónico en ácido 2-furoico, ácido fórmico y 5-carboxi-2-furaldehído. Desafortunadamente, el proceso de hidrólisis ácida es una etapa que consume mucho tiempo.

El documento EP0786029B1 divulga un método para la eliminación de ácido hexenurónico en la pasta de celulosa por tratamiento térmico. En este método la pasta de celulosa fabricada mediante el proceso con sulfato o alcalino que tiene un número kappa de menos de 24 se trata a una temperatura de 85-150 °C a un pH de 2-5 durante un período de tiempo de 5 min a 10 h. Este tratamiento tiene como resultado la eliminación de al menos 50 % de los grupos de ácido hexenurónico y disminuye el número kappa en 2-9 unidades.

El documento WO87/03313 divulga un proceso para el blanqueo de pasta que comprende el uso de una premezcla a base de ácido hipocloroso y que comprende además una sal de halógeno, dióxido de cloro y/o un compuesto de nitrógeno, tal como hexametilentetramina. Esta premezcla se añade a la pasta para reducir al mínimo la degradación de la fibra y mejorar el brillo. El tiempo de blanqueo para este tipo de composición de blanqueo es de 2-4 horas y el intervalo de pH óptimo es 2-6.

El documento US4298428 divulga un método para mejorar la resistencia de la pasta química y el brillo mediante el uso de blanqueo con hipoclorito en el que la suspensión de pasta contiene además 0,01- 0,5 % en peso de un compuesto de amina seleccionado del grupo que consiste en etilamina, metoxipropilamina, monoetanolamina, n-butilamina, 3-aminopropanol, isopropilamina, etilendiamina, anilina, 2-amino-2-metilpropanol, 2-aminopropanodiol, trietilentetramina, 1,3-diaminopropano, diaminohidroxiopropano, etilendiamina, hexametilendiamina y morfolina.

Es necesario mejorar la eficiencia de los productos químicos de blanqueo utilizados actualmente con el fin de evitar los tiempos de retardo típicos de varias horas de una etapa de blanqueo. La consecuencia de las velocidades de reacción lentas y tiempos de retardo largos contribuye al enorme tamaño de los reactores utilizados. Otro inconveniente es la baja selectividad de las reacciones que tienen lugar. Se consume producto químico de blanqueo valioso en las reacciones secundarias que compiten por el mismo producto químico y no para la eliminación de ácido hexenurónico. Por otra parte, un reciclaje más eficiente que permitiese una mejor circulación cerrada sería altamente deseable y beneficiosa para disminuir el impacto ambiental debido al blanqueo.

### Sumario de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un método o proceso de blanqueo que sea rápido, es decir, eficaz en reducir el tiempo requerido para que la pasta resida en una etapa de blanqueo.

Otro objeto de la presente invención es aumentar la eficiencia de la etapa de blanqueo mediante la reducción de la cantidad de productos químicos de blanqueo necesaria para proporcionar el efecto de blanqueo necesario.

Sin embargo, un objeto adicional es proporcionar ahorros de energía y costes de material y de tiempo sin sacrificar la calidad de la pasta resultante.

Estos objetos se consiguen por medio de un método de acuerdo con la reivindicación 1.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente por los inventores de la presente invención que una cantidad catalítica de un compuesto amina terciaria introducida en una etapa de blanqueo y puesta en contacto con un producto químico de blanqueo es capaz de proporcionar un efecto de blanqueo mejorado.

En el blanqueo químico de la pasta, el tiempo requerido para que la pasta resida en una etapa de blanqueo se reduce drásticamente cuando se utiliza el método de la presente invención. Las reacciones de blanqueo se aceleran de horas, a unos pocos minutos o menos. Esto aumenta el rendimiento en la etapa de blanqueo lo que permite el uso de reactores de blanqueo más pequeños y disminuye el tiempo total de proceso.

La selectividad de la reacción de blanqueo es mayor. Las reacciones están más enfocadas en las especies químicas responsables del aumento del brillo. Se necesita menos producto químico de blanqueo ya que la cantidad de reacciones secundarias no deseadas disminuye o ya que la oxidación y/o cloración puede llevarse a cabo de manera más eficiente utilizando menos cloro activo. Generalmente, el consumo de cloro activo puede ser tan alto como 45 kg/tonelada del que las dos terceras partes pueden ser utilizadas en reacciones secundarias no deseadas.

Una ventaja adicional de la presente invención es que el intervalo de pH requerido para la etapa de blanqueo es amplia. Se han obtenido excelentes resultados de blanqueo en los dos intervalos de pH ácido y alcalino. La amplia

gama operativa permite el uso del presente proceso en diferentes etapas de blanqueo sin ninguna necesidad de ajuste de pH previo con ácido o base adicional.

5 Sin embargo, otra ventaja de la versatilidad del método de la presente invención es que no es sensible a la temperatura y por lo tanto antes de la etapa de blanqueo de la presente invención no se requiere calefacción o refrigeración, lo que supone un ahorro de energía.

10 Un efecto combinado de la disminución de tiempo para el blanqueo y la mejora de la selectividad de las rutas de reacción conducen especialmente a una menor cantidad de reacciones secundarias lentas debido al menor tiempo disponible para las mismas.

### Figuras

15 La Figura 1 representa las reacciones del dióxido de cloro en el blanqueo de pasta.

La Figura 2 ilustra la dependencia del proceso de blanqueo del pH, la cantidad de cloro activo y de la temperatura.

20 La Figura 3 muestra los cambios en los espectros UVRR de la pasta durante el blanqueo.

La Figura 4 muestra la velocidad de reacción del ácido hexenurónico en función de la temperatura de procesamiento.

25 La Figura 5 ilustra además la disminución de la cantidad de ácido hexenurónico en el tiempo.

La Figura 6 es una vista ampliada que ilustra la velocidad de la reacción con la amina.

La Figura 7 muestra una vista detallada de la velocidad de reacción de la lignina.

### 30 Descripción detallada de la invención

Por la expresión "pasta química" se entiende pasta lista para entrar en el proceso de blanqueo que tiene un número kappa de 50 o menos es decir, de donde al menos el 80 % de la lignina se ha eliminado en la fabricación de la pasta, o preferiblemente en la fabricación de la pasta y la deslignificación con oxígeno donde número kappa se puede reducir por debajo de 40.

40 Por la expresión "cloro activo" se entiende el potencial de oxidación de la solución química de blanqueo, independientemente de la calidad química de blanqueo o valencia. Generalmente, la cantidad de cloro activo añadido, es decir, la carga de cloro activo se expresa en kg Cl act./tonelada de pasta. Este valor disminuye generalmente con el tiempo y el valor inicial se determina comúnmente mediante valoración con tiosulfato de sodio. La cantidad de cloro activo presente puede ser expresada en tanto por ciento en peso de la materia seca de la pasta.

45 En el método de la presente invención el proceso de blanqueo de la pasta se ve reforzado por la introducción de un compuesto amina terciaria en el proceso de blanqueo.

50 Por el término "mejora" se entiende que el tiempo de procesamiento en el proceso de blanqueo reduce y/o aumenta la selectividad de la reacción de blanqueo. La cantidad de los productos químicos necesarios para la obtención de las propiedades de la pasta blanqueada deseadas, tales como número kappa bajo y/o el brillo ISO alta, se reduce sin sacrificar dichas propiedades deseadas.

55 Por la expresión "*anti-planar*" se entiende una conformación casi plana de una cadena de átomos de ABCD en la que los grupos terminales A y B están situados en lados opuestos de la línea central que pasa a través de los átomos de B y C. Según la definición de la IUPAC, el ángulo de torsión, es decir, el ángulo entre los enlaces A-B y C-D cuando se observa en la dirección del enlace B-C en una conformación *anti-planar* (*antiperiplanar*), es de  $180 \pm 30^\circ$  en contraposición a la conformación *sin-planar* (*sinperiplanar*) en la que el ángulo de torsión es de  $0 \pm 30^\circ$ .

60 La fabricación de pasta puede llevarse a cabo por un número de diferentes métodos y secuencias de etapas de proceso, concretamente, métodos químicos, mecánicos o químico-mecánicos. En el método de la presente invención se utiliza la pasta producida químicamente, preferiblemente, la pasta producida por el proceso de fabricación de pasta Kraft. En el proceso de fabricación de pasta la mayoría de la lignina de las astillas de madera, al menos aproximadamente 80 %, se elimina, lo que permite separar las fibras de madera entre sí. Una vez que la lignina se ha eliminado, las fibras libres pueden formar una red de fibras en un tejido en formación de la máquina de fabricación de papel.

65

Sin embargo, los diferentes métodos de fabricación de pasta dan como resultado una variedad de tipo y cantidad de lignina química y estructuras de carbohidrato en la pasta. El enfoque principal en la aplicación en el método de la presente invención es en la fabricación de pasta Kraft, donde las condiciones de fabricación de pasta alcalina proporcionan una cantidad significativa de ácido hexenurónico a la pasta, cantidad que tiene una gran influencia en el resultado del blanqueo de pasta. En el proceso de fabricación de pasta de sodio, en la cocción con polisulfuro y otros procesos de fabricación de pasta alcalina se forma de ácido hexenurónico en la pasta, pero generalmente en el proceso con sulfito, no está presente el ácido hexenurónico. En general, el método de la presente invención se puede utilizar al menos cuando el ácido hexenurónico, la lignina o las correspondientes estructuras químicas aromáticas permanecen en la pasta en concentraciones moderadas o bajas.

En el proceso de fabricación de pasta Kraft la mayoría del glucomanano y una fracción más pequeña de xilano disuelto durante la cocción y el ácido 4-O-metilglucurónico, un componente del xilano, se modifican estructuralmente en ácido hexenurónico. Esta conversión es dependiente de la temperatura de fabricación de pasta, tiempo de retención, la cantidad de iones hidroxilo en el licor de cocción y la fuerza iónica total de la suspensión. El componente de xilano es generalmente más abundante en la pasta de madera dura que en la pasta de madera blanda.

El método de la presente invención es adecuado para su uso tanto en el procesamiento de pasta de madera dura como blanda. La pasta de madera dura generalmente contiene menos lignina y más ácido hexenurónico en comparación con la pasta de madera blanda.

En el método de la presente invención para el blanqueo de la pasta, se introduce al menos un compuesto amina terciaria en una etapa de proceso del proceso de blanqueo de pasta, etapa de proceso que comprende mezclar la pasta a ser blanqueada y un compuesto de cloro capaz de blanqueo, es decir, el producto químico de blanqueo.

En una realización de la presente invención, el tiempo de blanqueo para el proceso de blanqueo de pasta de madera dura se reduce del tiempo convencional de una hora a cuatro horas en unos pocos minutos mediante el método de la presente invención. Esta reducción del tiempo de procesamiento de blanqueo permite reducir el tamaño del equipo de procesamiento considerablemente.

Otra realización del método de la presente invención proporciona una solución eficaz para el blanqueo de pasta de madera blanda, que convencionalmente está asociada a un elevado consumo de productos químicos debido a la ineficiencia de los productos químicos respecto al tipo particular de la lignina presente en la misma. Mediante el uso del método de la presente invención, el consumo de productos químicos puede ser reducido a la mitad.

En otra realización más, el método de la presente invención ofrece una alternativa al uso de ozono en el blanqueo. En el blanqueo con ozono, además de la lignina, también se hacen reaccionar otros componentes, dando lugar a efectos secundarios no deseados, como la oxidación de la celulosa. La selectividad del presente método reduce las desventajas que surgen de las reacciones secundarias.

El objetivo principal del proceso de blanqueo posterior a la fabricación de pasta es mejorar las propiedades ópticas de la pasta, disminuir la cantidad de impurezas y alterar las propiedades mecánicas de la pasta para que coincida con los requisitos del producto final. Generalmente, el blanqueo se lleva a cabo en varias etapas o pasos consecutivos utilizando diferentes productos químicos de blanqueo. Estos productos químicos se pueden clasificar de acuerdo con los tipos de reacciones en los que participan. Las reacciones durante el blanqueo pueden ser de tipo electrófilo, nucleófilo o radical. Los productos químicos de blanqueo electrófilos incluyen cloro elemental, ácido hipocloroso, ozono y peroxiácidos, mientras que los productos químicos nucleófilos incluyen peróxido de hidrógeno e hipoclorito. El oxígeno y el dióxido de cloro son los productos químicos de blanqueo radicales normalmente utilizados.

En una realización de la presente invención, el número kappa de la pasta que entra en el proceso de blanqueo de la fabricación de pasta es menos de 30, preferiblemente de 15 a 30.

En otra realización de la presente invención, el número kappa de la pasta que entra en el proceso de blanqueo de pasta y pre-blanqueo es menos de 20, preferiblemente de 10 a 20.

En otra realización más de la presente invención, el número kappa de la pasta que entra en el proceso de blanqueo de pasta después de la designificación con oxígeno o de blanqueo es menos de 16, preferiblemente menos de 14.

En una escala de molino industrial el proceso de blanqueo se lleva a cabo preferiblemente en serie de etapas de blanqueo. Solo en casos especiales, el blanqueo se lleva a cabo solo en una sola etapa. Generalmente, la calidad de la pasta requerida se alcanza con varias etapas de blanqueo utilizando diferentes productos químicos de blanqueo.

El método de la presente invención se puede aplicar en cualquiera o varias de las etapas de blanqueo que residen en o entre las etapas de pre-blanqueo y las etapas de post-blanqueo, en el que el número kappa es preferiblemente

menos de 20 y más de 1, respectivamente.

Una etapa de blanqueo comprende generalmente una bomba de alimentación de la pasta, la cantidad requerida de etapas de mezcla, un recipiente de reacción y la máquina de lavado. Cada etapa de blanqueo tiene una temperatura y pH óptimos y por lo tanto está dotada de un control de temperatura con instalaciones de calefacción y refrigeración y un dispositivo de control del pH. El tiempo de retención, es decir, el tiempo de demora de la etapa se controla por el tamaño del recipiente de retención. Si los productos de una reacción de blanqueo no perturban la etapa(s) siguiente, se pueden conectar varias etapas de blanqueo sin la necesidad de un paso de lavado intermedio.

En la presente invención se pueden aplicar varios compuestos de cloro capaces de blanqueo. Preferiblemente, estos compuestos blanqueadores de cloro comprenden dióxido de cloro, cloro elemental, ácido hipocloroso y clorito o sales de hipoclorito. El cloro elemental reacciona con la lignina olefínica y aromática, mientras que el dióxido de cloro reacciona principalmente con estructuras de lignina fenólicas y dobles enlaces carbono-carbono. Las sales clorito e hipoclorito reaccionan principalmente con las estructuras de carbonilo de cromóforos. En el método de la presente invención uno o más productos químicos de blanqueo se pueden aplicar juntos o por separado, dependiendo de la etapa o secuencia de proceso de blanqueo deseada. Lo más preferiblemente, la sustancia química de blanqueo comprende dióxido de cloro o ácido hipocloroso. Ambas sustancias químicas de blanqueo también son capaces de proporcionar el oxígeno para las reacciones de la lignina. Específicamente, el dióxido de cloro se produce en el sitio de blanqueo y es fácilmente accesible inmediatamente antes de la aplicación. Las sales adecuadas para los compuestos de clorito o hipoclorito son sales metálicas tales como sales de metales alcalinos o alcalinotérreos. Preferiblemente, estas sales metálicas se seleccionan del grupo que consiste en Na, K, Mg o Ca, las cuales están disponibles comercialmente en escala industrial. Lo más preferiblemente, las sales son sales de Na, las cuales son especialmente adecuadas ya que no proporcionan elementos adicionales al proceso de blanqueo.

En una realización preferida, la sustancia química de blanqueo es cloro capaz de formar *in situ* ácido hipocloroso, lo más preferiblemente la sustancia química de blanqueo es dióxido de cloro. La formación de ácido hipocloroso puede tener lugar antes, durante o después de la adición en la etapa de blanqueo seleccionada. Preferiblemente, la formación del ácido hipocloroso se puede producir en la etapa de blanqueo deseada. Por ejemplo, la reacción de dióxido de cloro con una especie química aromática tal como la lignina, es capaz de producir ácido hipocloroso y/o clorito que reacciona adicionalmente para dar ácido hipocloroso.

El ácido hipocloroso es un oxidante fuerte y tiene el potencial de reaccionar tanto con lignina como con ácido hexenurónico. Durante el blanqueo de la pasta, el dióxido de cloro aplicado será reducido en varias etapas como se muestra en la figura 1 (Gullichsen. J. Papermaking science and Technology Book 6A Chemical Pulping, 2000, p. 171). El dióxido de cloro se puede convertir primero en clorito y ácido hipocloroso con etapas de oxidación de +3 y +1, respectivamente (reacciones 1 y 2 de la figura 1). El ácido hipocloroso y el cloro están en equilibrio y son capaces de reaccionar con lignina, ácido hexenurónico o clorito. En última instancia, las reacciones de blanqueo dan lugar a la formación de cloruro y clorato con etapas de oxidación de -1 y +5, respectivamente. En condiciones ácidas el clorito puede también auto-descomponerse formando ácido hipocloroso y clorato.

El ácido hipocloroso, como tal, se ha utilizado como un producto químico de blanqueo separado en el blanqueo de pasta. Sin embargo, debido a sus efectos adversos, como hipoclorito, sobre la viscosidad y las propiedades de resistencia de la pasta junto con la formación de cloroformo ha limitado su uso.

El compuesto amina terciaria que se utiliza en el método de la presente invención es una amina terciaria alifática. Esta amina es un compuesto que tiene la fórmula general de



en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son el mismo ( $R_1 = R_2 = R_3$ ) grupo alquilo o uno diferente, grupos que están unidos al átomo de nitrógeno central (N).

La amina de la presente invención es capaz de formar un catión de cloroamonio con el compuesto de blanqueo con cloro, cuya estabilidad depende de su estereoquímica, es decir, estructura, posicionamiento y calidad de los grupos alquilo.

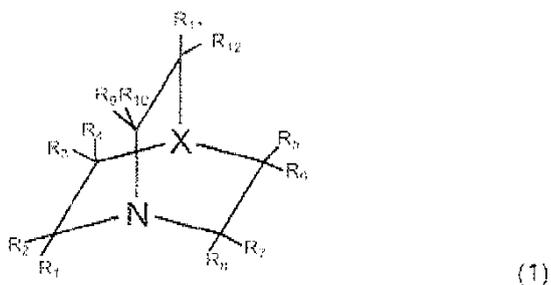
Si un átomo de carbono unido directamente al átomo de nitrógeno central está unido a un átomo de hidrógeno y se forma una conformación *anti*- planar (H-C-N<sup>+</sup>-Cl), el catión se descompone rápidamente. Del mismo modo, si un grupo alquilo unido al átomo de nitrógeno central contiene dos átomos de carbono unidos directamente entre sí y el segundo átomo de carbono contiene un heteroátomo (X), tal como oxígeno, nitrógeno o azufre, siempre que estas estructuras sean capaces de adoptar una conformación *anti*-planar (X-C-C-N<sup>+</sup>-Cl), de nuevo el catión cloroamonio se puede romper fácilmente. Este tipo de estructura es poco probable que proporcione un compuesto suficientemente estable. Estos tipos de aminas terciarias podrían utilizarse siempre que la estabilidad del catión formado sea suficientemente alta. Sin embargo, los compuestos que tienen una conformación no *anti*-planar son los más preferidos al proporcionar un efecto experimental claro sobre la eliminación del ácido hexenurónico o la lignina y la disminución en el número kappa.

El blanqueo de la pasta se lleva a cabo en una suspensión heterogénea de las fibras de pasta en un medio acuoso. Además de las diversas reacciones químicas, la transferencia de masa entre el líquido y la pared celular de fibra juega un papel importante. En las reacciones muy rápidas, la transferencia de masa puede ser un fenómeno que limita la velocidad. Aquellas aminas terciarias que forman cationes de cloroamonio lo suficientemente estables proporcionarán las mejores alternativas. Hay varios compuestos cloroamina, la mayoría de los cuales tienden a ser muy inestables y que por lo tanto no son particularmente eficaces en el método de la presente invención. Experimentalmente se observó que los candidatos más preferidos presentaban una estabilidad adecuada con el fin de proporcionar un efecto muy claro.

- 5
- 10 El compuesto amina terciaria es un compuesto N-sustituido policíclico no planar por lo que la descomposición de la molécula está impedida estéricamente cuando se forma un catión cloroamonio. Preferiblemente, el compuesto amina terciaria es un compuesto N-sustituido policíclico condensado no planar, en el que al menos un átomo de nitrógeno está en una posición de cabeza de puente. La estabilidad de estos compuestos aumenta a medida que la estructura condensada bicíclica impide de manera eficiente la formación de la configuración *anti*-planar H-C-N<sup>+</sup>-Cl o X-C-C-N<sup>+</sup>-Cl cuando reacciona en la forma catión cloroamonio.
- 15

En una realización preferida más, el catión cloroamonio cuaternario formado comprende una conformación no *anti*-planar H-C-N<sup>+</sup>-Cl o X-C-C-N<sup>+</sup>-Cl, incapaz de descomponerse sin un retraso de al menos 1 seg.

- 20 Más específicamente, el compuesto amina terciaria es de la fórmula general (1)



- 25 en la que X es N o C y R<sub>1</sub>-R<sub>12</sub> es el mismo o diferente grupo alquilo, haluro, éster o alcóxido o hidrógeno. Preferiblemente, el alquilo se selecciona del grupo que consiste en alquilos inferiores de C5 o menos. Más preferiblemente, el alquilo es metilo o etilo. Preferiblemente, el haluro es cloruro. Preferiblemente, el éster se selecciona del grupo que consiste en ésteres inferiores de C5 o menos, más preferiblemente el éster se selecciona del grupo que consiste en formiato, acetato y éster propionato. Preferiblemente, el alcóxido es metóxido o etóxido.

- 30 En una realización preferida, la amina terciaria es quinuclidina. La quinuclidina (estructura 1) tiene una estructura bicíclica condensada en la que el átomo de nitrógeno existe en una posición de cabeza de puente cuya configuración excluye la posibilidad de una estructura *anti*-planar H-C-N<sup>+</sup>-Cl.

- 35 En otra realización preferida, la amina terciaria es trietilendiamina (DABCO). La trietilendiamina (estructura 2) no forma una subestructura *anti*-planar X-C-C-N<sup>+</sup>-Cl.



Estructura 1



Estructura 2

- 40 Se encontró que estas aminas eran lo suficientemente estables como para ser capaces de proporcionar un tiempo de retardo razonable de al menos 1 s para la migración del constituyente químico durante el blanqueo y para proporcionar un efecto claro sobre las reacciones con ácido hexenurónico y lignina.

Por ejemplo, DABCO es un producto químico comercial usado industrialmente y fácilmente asequible, que no es altamente tóxico y que no se descompone a altas temperaturas.

- 45 Estas aminas terciarias reaccionan fácilmente con ácido hipocloroso añadido o formado in situ formando un catión cuaternario de cloroamonio electrófilo, que ha demostrado ser lo suficientemente estable y adecuado para su uso como catalizador en una etapa de blanqueo del proceso de blanqueo de la pasta.

De acuerdo con la presente invención, al poner en contacto una cantidad catalítica de la amina terciaria anteriormente descrita con una mezcla que comprende ácido hipocloroso sin reaccionar y un agente orgánico que contiene estructuras insaturadas, tales como ácido hexenurónico o lignina, aumenta significativamente la velocidad de reacción de oxidación del doble enlace carbono-carbono. Se encontró que el catión cloroamonio así formado es capaz de actuar como un electrófilo mucho más fuerte que el mero ácido hipocloroso por sí. Este tipo de amina terciaria proporciona un efecto catalítico para el blanqueo en presencia de un producto químico de blanqueo de cloro.

Además, el catión formado de la presente invención no presenta ningún comportamiento nucleófilo mientras que en su forma ionizada, como hipoclorito, ácido hipocloroso, sí. Esta característica se cree que reduce las posibles reacciones secundarias que proceden a través de la ruta de reacción nucleófila. Por lo tanto, el catalizador de amina terciaria de la presente invención proporciona una excelente selectividad.

Ciertas aminas terciarias se utilizan normalmente en la industria de la celulosa como agentes quelantes. Estos incluyen, por ejemplo, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA). Ambos agentes contienen subestructuras que pueden formar, después de la reacción con ácido hipocloroso, una conformación *anti*-planar -O-C-C-N<sup>+</sup>-Cl. Por ejemplo, la hexametilentetramina puede formar una conformación *anti*-planar -N-C-N<sup>+</sup>-Cl.

En comparación con las aminas terciarias, las aminas secundarias (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>NH) y primarias (R<sub>1</sub>NH<sub>2</sub>) son catalizadores de blanqueo menos eficientes debido a que sus productos de reacción con ácido hipocloroso son neutros (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>NCl y R<sub>1</sub>NHCl). Se necesita un pH relativamente bajo para protonar los productos de reacción para formar los cationes cloroamonio más reactivos (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>HN<sup>+</sup>Cl y R<sub>1</sub>H<sub>2</sub>N<sup>+</sup>Cl).

En el método de la presente invención, el compuesto amina terciaria y el compuesto de cloro capaz de blanqueo se añaden a la suspensión de pasta o suspensión de una manera que se permita la formación de un catión cloroamonio como se representa por el siguiente esquema de reacción:



Este catión cloroamonio cuaternario es muy fuertemente electrófilo y reacciona fácilmente con enlaces dobles. Las reacciones secundarias nucleófilas se reducen por tanto y el consumo del agente oxidante se reduce.

La etapa de blanqueo puede ser cualquier etapa de blanqueo en la que se desea aumentar el efecto de blanqueo siempre que la cantidad original de lignina en la pasta se reduzca a un número kappa de preferiblemente menos de 30. Esta etapa de blanqueo de pasta química es preferiblemente una etapa de blanqueo con dióxido de cloro, más preferiblemente una etapa de blanqueo en o después del pre-blanqueo y antes del post-blanqueo. El proceso puede comprender además varias etapas de blanqueo en secuencia o en paralelo en las que el efecto de blanqueo se ve reforzado por el método de la presente invención. Las etapas de blanqueo se pueden separar por etapas de lavado.

En una realización preferida de la presente invención, el compuesto de cloro de la presente invención es un compuesto que forma ácido hipocloroso *in situ* en la etapa de blanqueo, una vez añadido a la pasta. La amina terciaria reaccionará fácilmente con el ácido hipocloroso formado, formando el catión cloroamonio descrito anteriormente.

El compuesto amina terciaria y el compuesto de cloro pueden ser introducidos en secuencia o simultáneamente. Preferiblemente, se añade el compuesto amina terciaria primero en la suspensión de pasta de la etapa de proceso de blanqueo deseado y posteriormente se introduce el compuesto de cloro debido a la alta reactividad del ácido hipocloroso añadido o formado *in situ*. La adición debe estar diseñada en una forma que se asegure la formación del catión amonio. La amina terciaria está preferiblemente en forma de una solución acuosa por lo que el control de la introducción es fácil y es posible una mezcla homogénea en la suspensión de pasta. La formación del catalizador deseado, es decir, el efecto catalítico puede quedar suprimido o evitado si la amina terciaria o el ácido hipocloroso reacciona primero con otros constituyentes.

Una cantidad catalítica del compuesto amina terciaria se introduce preferiblemente en la etapa de blanqueo. La cantidad de amina es dependiente de la composición de la pasta, las condiciones de blanqueo y los tratamientos previos. Preferiblemente, la cantidad de amina es inferior a 5 kg/tonelada, más preferiblemente menos de 3 kg/tonelada, lo más preferiblemente menos de 2 kg/tonelada, tal como menos de 1,5 kg/tonelada. Cuando se utiliza suspensión de pasta libre de cualquier compuesto químico perturbador, además de ácido hexenurónico o lignina, la cantidad suficiente de amina puede ser muy baja, incluso menos de 1 μmol/l. Preferiblemente, la cantidad en el proceso de blanqueo de la pasta regular es al menos 0,01 kg/tonelada, más preferiblemente al menos 0,1 kg/tonelada, lo más preferiblemente de 0,1 a 1,5 kg/tonelada. En consistencias más altas es posible utilizar una cantidad inferior de catalizador.

La cantidad de compuesto de cloro que se añade se define de manera ventajosa en términos de la cantidad de cloro activo añadido. Preferiblemente, la cantidad de cloro activo presente en una etapa de proceso de blanqueo de la presente invención es de 1 a 30 kg de Cl act./tonelada de pasta, preferiblemente de 3 a 20 kg Cl act./tonelada de pasta, más preferiblemente de 5 a 15 kg de Cl act./tonelada de pasta. La carga de cloro activo depende de la posición de la etapa de blanqueo, las etapas de blanqueo previas, el tipo de pasta y las condiciones de procesamiento. En otra realización preferida más, la cantidad de catalizador de amina es de aproximadamente 1 % de la cantidad de cloro activo siempre que el cloro activo comprenda ácido hipocloroso.

Una ventaja de la presente invención es que el pH de la suspensión de pasta en la etapa de blanqueo en la que se añade el catalizador de amina terciaria y los compuestos de cloro puede variar considerablemente. El método no es particularmente sensible al pH. Se puede utilizar un intervalo amplio de pH de 2 a 10 sin disminuir esencialmente la capacidad de blanqueo. Esto es particularmente ventajoso en vista de los requisitos de condiciones de procesamiento para las etapas del proceso que han de aplicarse antes de la etapa de blanqueo y después de la etapa de blanqueo, especialmente cuando son necesarias varias etapas de blanqueo consecutivas. No se requiere una etapa de ajuste de pH adicional entre las diferentes etapas. La menor influencia del pH en el número kappa se puede ver en el lado alcalino, en un intervalo de 6 a 9 en los experimentos realizados. Sin embargo, estará dentro de la competencia de un experto en la materia optimizar el pH para condiciones de reacción particulares.

La temperatura preferida en una etapa de blanqueo de acuerdo con la presente invención a presión ambiente está por debajo de 100 °C para evitar la ebullición de la suspensión acuosa, preferiblemente por debajo de 90 °C, más preferiblemente 45-90 °C ya que la mayoría de las etapas del proceso adyacentes se realizan dentro de este intervalo. El objetivo es evitar ajustes de temperatura innecesarios, etapas de enfriamiento o calentamiento adicionales que consumen energía.

La consistencia de la pasta media es generalmente de aproximadamente 10 % en peso de pasta seca. El método de acuerdo con la presente invención se utiliza preferiblemente en un intervalo de 1 a 15 % de consistencia, más preferiblemente de 2 a 13 %, lo más preferiblemente de 3 a 12 %. Una consistencia inferior facilita la mezcla de la suspensión de pasta y la distribución homogénea de los productos químicos de cloro y la amina terciaria de la misma. Sin embargo, al aumentar la cantidad de medio de dispersión puede aumentar el consumo de productos químicos.

El compuesto amina terciaria se puede recuperar y/o volver a utilizar después del blanqueo de esta etapa del proceso. Se reutiliza opcionalmente en la misma etapa u otras etapas. Como alternativa, el compuesto amina terciaria recuperado puede ser reciclado para su uso adicional en el mismo proceso o en otro proceso. Preferiblemente, el filtrado de la suspensión de pasta se recoge y se recicla. La reacción de la amina terciaria en el catión cloroamonio y al revés es reversible. El mismo filtrado que contiene la amina terciaria puede ser recuperado, preferiblemente hasta 90 % y volver a utilizarse varias veces.

En una realización preferida, el filtrado de la etapa de blanqueo se recicla parcial o totalmente en la máquina de lavado antes de dicha etapa. Esto reducirá la cantidad de efluentes necesaria en la etapa de blanqueo y también reducirá la necesidad de compuesto amina terciaria fresco.

Una etapa de blanqueo convencional tarda varias horas, generalmente de 3 a 4 horas dependiendo de los productos químicos y condiciones de elaboración utilizadas. Puede desearse incluso un proceso de blanqueo de larga duración, ya que la hidrólisis ácida es conocida por ser un proceso lento. En el método de la presente invención, el tiempo de retardo en una etapa de blanqueo es muy corto. Las reacciones de formación del catión cloroamonio y las posteriores reacciones con, por ejemplo, ácido hexenurónico y/o lignina son muy rápidas. El tiempo de procesamiento en el blanqueo se reduce al menos en la mitad en comparación con el blanqueo convencional. Preferiblemente, el tiempo de retardo en el blanqueo es solo unos pocos minutos, tal como menos de 10 minutos. Dependiendo de la eficacia de la mezcla y de consideraciones prácticas el tiempo de retardo puede ser preferiblemente aún menos de cinco minutos. Como las reacciones reales tienen lugar en solo unos pocos segundos, el tiempo de retardo es más preferiblemente menos de dos minutos, incluso tal como menos de un minuto, dependiendo de la calidad de la amina terciaria y de la estabilidad del catión cloroamonio. El breve tiempo de reacción supera la dificultad de acelerar el proceso de blanqueo en cuanto a eficacia del mezclado y diseño del equipo. Además, la reacción rápida permite el uso de reactores o mezcladores más pequeños y una operación de blanqueo continuo ya que, en la práctica, básicamente no se requiere tiempo de retardo debido a la reacción.

En una realización preferida, la suspensión de pasta es fluidizada durante la mezcla, lo que facilita una distribución uniforme de los productos químicos que reaccionan.

En otra realización la mezcla de los productos químicos en la suspensión de pasta se lleva a cabo de una manera similar al tratamiento en una etapa de ozono.

En una realización preferida, el sistema de fabricación de pasta Kraft incluye al menos las etapas de cocción, lavado y cribado antes de la etapa de blanqueo y, preferiblemente también se incluye, la etapa de deslignificación con oxígeno. Debido al hecho de que el catión formado es muy selectivo respecto al ácido hexenurónico, preferiblemente

esta etapa de blanqueo se encuentra en el comienzo de las etapas de blanqueo que eliminan el ácido hexenurónico o después de estas etapas de blanqueo que tienen poca o ninguna influencia sobre el ácido hexenurónico. Por lo tanto, la etapa de blanqueo de la presente invención se encuentra lo más preferiblemente localizada antes del blanqueo con dióxido de cloro (D), ozono (Z), peróxido de ácido o de cloro (C), la cual elimina el ácido hexenurónico durante la reacción.

En otra realización, la etapa de blanqueo de la presente invención se encuentra después de las etapas de oxígeno o peróxido alcalino, es decir, después de las etapas de blanqueo que tienen menor influencia en el contenido de ácido hexenurónico.

Los productos de la reacción de amina catalítica tienen una baja reactividad con otros productos químicos de blanqueo como el  $\text{ClO}_2$  o el peróxido de hidrógeno, lo que tiene como resultado que la etapa de blanqueo de acuerdo con la presente invención se puede conectar con estas otras etapas sin lavado intermedio.

En una realización preferida la etapa de blanqueo de la presente invención, preferiblemente el uso de DABCO, se instala en el comienzo de blanqueo en el que el contenido de ácido hexenurónico es alto, pero el contenido de lignina es adecuado para el blanqueo final en la que la mayor parte de los líquidos se descargan para el tratamiento de efluentes.

En una realización todavía preferida, si la etapa de blanqueo de la presente invención se realiza con una consistencia de 2-6 % es beneficioso localizar dicha etapa en la sala de cribado. En este caso, la etapa de cribado tiene lugar preferiblemente después del lavado post oxígeno y la etapa de blanqueo se integra en el proceso de sala de cribado. Después de dicha etapa de blanqueo, la pasta entra en una etapa de lavado y posteriormente se bombea a la siguiente etapa de blanqueo. El contenido de cloro de la suspensión de pasta es significativo y, por tanto, los materiales de los equipos deben ser seleccionados de manera que resistan la corrosión.

Una ventaja adicional en el uso del blanqueo de la presente invención es que es posible utilizar prácticamente todos los productos químicos de blanqueo comunes. Uno de los objetivos es que el blanqueo puede llevarse a cabo en una o dos etapas después de la de blanqueo de la presente invención. Sin embargo, el uso del blanqueo de la presente invención no se limita a los productos químicos de blanqueo o al número de etapas de tratamiento.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

### Ejemplos

Se utilizó el método espectroscópico de resonancia Raman UV (UVRR) para analizar las estructuras moleculares del ácido hexenurónico y la lignina. La dispersión de la luz detectada se expresa como una intensidad del espectro como una función del desplazamiento Raman en  $\Delta\text{cm}^{-1}$ . Los valores de  $1657\text{ cm}^{-1}$  y  $1608\text{ cm}^{-1}$  corresponden al ácido hexenurónico y a la lignina, respectivamente. El aparato utilizado fue un espectrómetro Raman UV Renishaw 1000 con microscopio Leica DMLM con un objetivo x40 y un láser de iones  $\text{Ar}^+$  de doble frecuencia Innova 300C FreD.

Los números kappa se determinaron convencionalmente usando el método SCAN-C 1:00 (revisado 2000) estándar por titulación como la cantidad total combinada de lignina y ácido hexenurónico presente en una muestra de pasta de papel. Se determinó el contenido de ácido hexenurónico como se describe en Vuorinen, T et al., Selective Hydrolysis of Hexenuronic Acid Groups and its Applications in EFC and TCF Bleaching of Kraft Pulps, J. Pulp and Paper Science, 25:5 (1999) pp. 155-162.

Los valores del brillo ISO se midieron convencionalmente de acuerdo con la norma ISO SCAN-CM 11:95 (revisado 1995) con la reflectancia medida a una longitud de onda de 457 nm. El valor es una medida de la cantidad de luz azul visible reflejada desde la superficie de una pila de láminas de pasta opaca.

### Ejemplo 1

Se trató pasta Kraft de abedul deslignificada obtenida de un fabricante de pasta industrial con trietilendiamina (de Sigma-Aldrich, Alemania) e hipoclorito de sodio (de Prolabo, Bélgica).

La pasta se definió por tener un número kappa de 13,9, brillo ISO de 51,4 % y contenido de ácido hexenurónico de 58 mmol/kg. La concentración de trietilendiamina en la pasta a tratar se ajustó a 0,1 % en peso de la pasta y la carga de cloro activo del hipoclorito de sodio usada era 0,5 o 1,0 %. La consistencia de la pasta fue 10 % en peso y se utilizó una mezcladora de consistencia media (MC) para proporcionar una mezcla eficiente.

Después del control inicial del pH por ácido o álcali ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{NaOH}$ ) y la adición de trietilendiamina a la pasta, el reactor se cerró MC con termostato a 50 o 65 °C. Se añadió la solución de hipoclorito de sodio a la suspensión bajo agitación vigorosa. Después de 10 min se abrió el reactor y la pasta se lavó con agua desionizada. El marco de tiempo de 10 min se debe a un funcionamiento práctico del reactor, pero podría haber sido aún mucho más corto.

Las pastas se analizaron en cuanto al número kappa (SCAN-C 1:00) y el brillo ISO (SCAN-CM 11:95) de acuerdo con los métodos estándar. Se prepararon manualmente hojas de las pastas de acuerdo con un método estándar (ISO 5269) a partir de una suspensión de pasta acidificada (pH 3), se midieron los espectros Raman UV de las hojas preparadas manualmente como se describe en Jääskeläinen, A.-s., et al. Quantification of lignin and Hexenuronic Acid in Bleached Hardwood Kraft Pulps. A New Calibration Method for UVR Spectroscopy and Evaluation of the Conventional Methods. J. Wood Chemistry and Technology, 25:1-2 (2005), pp. 51-65.

Los efectos del pH final, la carga de cloro activo y la temperatura en el número kappa se ilustran en la Figura 2.

A 50 °C el tratamiento con cloro activo 0,5 % disminuyó el número kappa en 4,8-5,5 unidades, mientras que el uso de la carga de cloro activo 1,0 % condujo a la reducción de 7,1-8,3 unidades en el número kappa. El número kappa se puede ajustar por la cantidad de carga de cloro activo utilizado.

La influencia del pH de la pasta parece ser menor. Se analizaron varios valores de pH de 3 a 9,5, los cuales parecen todos proporcionar un cambio de nivel similar para el número kappa. Se podría prever que se obtiene el efecto más pronunciado de pH a valores casi neutros pero estos valores solo exceden ligeramente las fluctuaciones experimentales.

El tratamiento de la pasta a 65 °C en lugar de 50 °C conduce a solo 0,2- 0,3 unidades superiores de número kappa. Por lo tanto, se concluye que la dependencia de la temperatura del método utilizado es moderada.

El análisis de las hojas de pasta por espectroscopia Raman de resonancia UV (Figura 3), revela que tanto el ácido hexenurónico (pico a 1657 cm<sup>-1</sup>) como la lignina (pico a 1608 cm<sup>-1</sup>) se degradan en los tratamientos aunque la disminución en el contenido de ácido hexenurónico fue más significativa en cuanto a la disminución de la altura del pico y el área del pico del desplazamiento Raman.

## Ejemplo 2

Las pastas tratadas con trietilendiamina e hipoclorito de sodio de acuerdo con el Ejemplo 1 se sometieron a un segundo tratamiento de blanqueo con hidróxido de sodio (0,33-0,65 % en peso de pasta), peróxido de hidrógeno (0,6 % en peso de pasta) y oxígeno (300 kPa). Se usó el sulfato de magnesio (0,2 % en peso de pasta) como un estabilizador para el peróxido de hidrógeno. Los tratamientos se llevaron a cabo en un reactor giratorio recubierto de Teflón con un 10 % de consistencia. El reactor se calentó a 85 °C y se mantuvo durante 90 min a esta temperatura. El tratamiento se interrumpió por enfriamiento del recipiente de reacción en agua fría y el lavado de la suspensión de pasta con agua desionizada. Los resultados de los tratamientos se resumen en la Tabla 1, en la que la etapa Eop indica la extracción alcalina oxidada con hidróxido de sodio, peróxido de hidrógeno y oxígeno y Dabco indica el preblanqueo de acuerdo con el Ejemplo 1 con trietilendiamina (DABCO) e hipoclorito de sodio.

El tratamiento con peróxido alcalino redujo el número kappa en 0,7-1,7 unidades adicionales mientras que el brillo ISO se incrementó en unidades 4,2-7,0 %.

Tabla 1

Etapa E <sub>OP</sub>						Etapa Dabco precedente				
NaOH kg/t	pH final	Número kappa	Brillo, %	Aumento del brillo, %	Δ kappa	Cl, act.,kg/t	T, °C	pH final	Número Kappa	Brillo, %
3,0	9,3	5,1	66,4	1,7	1,7	10	50	4,0	6,8	59,4
6,5	10,4	5,5	63,6	1,5	1,5	10	65	3,8	7,0	59,1
6,3	10,4	7,4	60,6	1,6	1,6	5	50	4,0	9,0	56,4
3,3	10,7	7,1	60,3	1,3	1,3	5,2	50	8,3	8,4	56,1
3,3	10,5	5,6	66,7	0,7	0,7	10	50	8,7	6,3	62,0

## Ejemplo comparativo 1

En comparación con el blanqueo del Ejemplo 1 se realizó un blanqueo convencional utilizando dióxido de cloro.

La misma pulpa Kraft deslignificada con oxígeno usada en el Ejemplo 1 se trató primero con dióxido de cloro (2,1 % en peso de cloro activo en pasta) con un 10 % de consistencia en el reactor de consistencia media. La temperatura de reacción se fijó a 60 °C, el tiempo de reacción fue 40 min y el pH final fue 2,8. Después de lavar con agua desionizada, la pasta tratada se sometió a un segundo tratamiento de blanqueo con hidróxido de sodio (1,0 % en la pasta), peróxido de hidrógeno (1,5 % en la pasta) y oxígeno (300 kPa) de manera similar a la del Ejemplo 2. El segundo tratamiento se llevó a cabo a 75 °C y duró 90 min. El pH final fue de 10,95.

El número kappa fue de 7,4 después del tratamiento con dióxido de cloro, el cual se compara con los valores obtenidos para la etapa con Dabco. El número kappa fue de 5,5 después del tratamiento con peróxido alcalino (etapa Eop). El brillo ISO se aumentó primero a 69 % y después al 73 %.

## 5 Ejemplo comparativo 2

En comparación con el blanqueo del Ejemplo 1, se realizó otro blanqueo convencional mediante tratamiento térmico.

10 El pH de una suspensión al 10 % de pasta Kraft deslignificada con oxígeno usada en el Ejemplo 1 se ajustó a 3,5 con ácido sulfúrico. La suspensión se calentó a 90 °C y se mantuvo durante 140 min a esta temperatura antes de enfriar con agua fría y lavado con agua desionizada. La pasta lavada se sometió a un segundo tratamiento de blanqueo con hidróxido de sodio, peróxido de hidrógeno (0,6 % en la pasta) y oxígeno en condiciones similares al Ejemplo 2. El pH final fue de 10,2. Después de lavar con agua desionizada, la pasta se trató finalmente con dióxido de cloro (1,6 % en peso de cloro activo en pasta) con una consistencia del 10 % a 70 °C durante 120 min. y se lavó con agua desionizada. El pH final fue de 3,9 antes del lavado.

El número kappa fue 10,5 después del tratamiento ácido, 9,8 después del tratamiento con peróxido alcalino y 4,6 después del tratamiento con dióxido de cloro. Los valores correspondientes de brillo ISO eran 52, 55 y 70 %.

20 La comparación de los resultados del Ejemplo 1 y 2 con los ejemplos comparativos 1 y 2 muestra que el blanqueo inicial, es decir, la reducción inicial del número kappa de una pasta Kraft de abedul puede llevarse a cabo de manera más eficiente mediante el uso de hipoclorito catalizado con trietilendiamina (Ejemplo 1) en lugar de dióxido de cloro como tal o en combinación con un tratamiento con ácido caliente previo que degrada selectivamente la cantidad de ácido hexenurónico (Vuorinen, T et al., Selective Hydrolysis of Hexenuronic Acid Groups and its Applications in EFC and TCF Bleaching of Kraft Pulps, J. Pulp and Paper Science, 25:5 (1999) pp. 155-162.). Cuando se desea un número kappa constante después del blanqueo inicial, se necesita más de 50 % menos de sustancia química de blanqueo activa en el Ejemplo 2 en comparación con el blanqueo inicial convencional del Ejemplo comparativo 1. El tratamiento con hipoclorito catalítico del Ejemplo 1, es decir, 10 min o menos es muy rápido en comparación con la hidrólisis ácida lenta del Ejemplo comparativo 2 que usa líneas de blanqueo de pasta de madera dura más modernas. Así, el blanqueo catalítico de los Ejemplos 1 y 2 tiene la gran ventaja de que se requieren inversiones más pequeñas en las torres de blanqueo.

## Ejemplo 3

35 La velocidad de reacción del ácido hexenurónico en la etapa de blanqueo catalizada con amina se estudió ex situ mediante la eliminación de los posibles factores perturbadores presentes en el procesamiento real de la pasta.

40 Un compuesto modelo puro de ácido hexenurónico (solución acuosa 0,2 mM), ácido 4-desoxi-β-L-treo-hex-4-enopiranosidurónico (sintetizado como se describe en Adorjan, 1 et al. Synthesis and characterization of the hexenuronic acid model methyl 4-deoxy-b-L-threo-hex-4-enopyranosiduronic acid, Carbohydrate Research 341:14 (2006) pp. 2439-2443), se trató con hipoclorito de sodio (solución acuosa 0,2 mM) por separado en ausencia y presencia de trietilendiamina (solución acuosa al 0,005 mM). La mezcla de reacción se preparó en una solución tampón de pH 8. La reacción se controló midiendo la absorbancia UV de la mezcla de reacción a 229 nm, lo que representa el máximo de absorción de ácido hexenurónico.

45 En la presencia del catalizador de amina, la reacción se completó en menos de un minuto. Sin el catalizador solo se hace reaccionar una pequeña fracción de ácido hexenurónico en un período de 10 min. La Figura 4 muestra la disminución de la cantidad de ácido hexenurónico en el tiempo a medida que la reacción avanza. Debido a la naturaleza de las medidas de absorbancia UV discretas, los primeros puntos de medición obtenibles recuperados eran aproximadamente de decenas de segundos.

50 Cuando las mediciones se repitieron con concentraciones de catalizador amina superiores (0,01 y 0,02 mM), la reacción se completó en 10 segundos. Se obtuvieron resultados similares cuando las mediciones se repitieron en pH 4. La Figura 5 ilustra la vista total en la que se pueden apreciar los diferentes niveles de saturación de las dos curvas, con y sin el catalizador de amina. Hay una diferencia notable en el tiempo que se tarda en alcanzar el nivel de concentración final de ácido hexenurónico. La Figura 6 es una vista de cerca de los primeros 100 segundos de estas dos reacciones.

## Ejemplo 4

60 La velocidad de reacción de la lignina en la etapa de blanqueo catalizada por la amina se estudió ex situ mediante la eliminación de los posibles factores perturbadores presentes en el procesamiento real de la pasta.

65 El 3,4-dimetoxitolueno (solución acuosa 0,1 mM), que representa la naturaleza aromática de la lignina, se trató con hipoclorito de sodio (solución acuosa 0,1 mM) por separado en ausencia y presencia de trietilendiamina (solución acuosa 0,01 mM) en pH 4 a 25 °C. La cantidad de cloro activo residual se controló midiendo la absorbancia UV de

alícuotas de la mezcla de reacción en una solución ácida de yoduro de potasio (añadir referencia). Este método corresponde a la cantidad de lignina residual presente después de la reacción con hipoclorito.

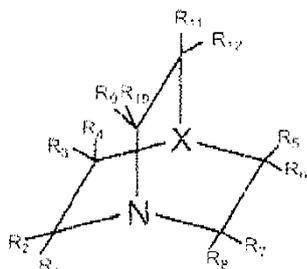
5 En la presencia del catalizador de amina, la reacción se completa muy rápidamente, en menos de un minuto, como se ilustra en la Figura 7. Sin el catalizador la reacción continuó durante media hora.

10 Los Ejemplos 3 y 4 demuestran que la trietilendiamina cataliza la oxidación del ácido hexenurónico y la lignina a concentraciones de catalizador extremadamente bajas y a un ritmo muy rápido. En los experimentos de blanqueo de acuerdo con el Ejemplo 1 la concentración de catalizador de amina fue de 1 mM. A partir de las mediciones compuesto modelo se puede estimar que las reacciones de blanqueo de la pasta requieren solo unos pocos segundos para ser completadas, aunque esto no se pudo demostrar de forma explícita en las condiciones de fabricación de pasta debido a los requisitos de funcionamiento prácticos tales como la apertura del reactor que lleva varios minutos.

15

## REIVINDICACIONES

1. Un método para el blanqueo de pasta que contiene ácido hexenurónico, lignina o las correspondientes estructuras químicas aromáticas **caracterizado por que** al menos un compuesto amina terciaria de la fórmula general (1)



(1)

en la que X es N o C y R<sub>1</sub>-R<sub>12</sub> es el mismo o diferente grupo alquilo, haluro, éster, alcóxido o hidrógeno, se introduce como un catalizador en una etapa del proceso de blanqueo que comprende mezclar la pasta y un compuesto de cloro capaz de blanquear.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha amina terciaria se selecciona del grupo que consiste en quinuclidina, trietilendiamina y cualquier mezcla o derivados de estas.

3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la cantidad de dicho compuesto amina terciaria es una cantidad catalítica, preferiblemente de menos de 5 kg/tonelada de pasta, más preferiblemente menos de 3 kg/tonelada, lo más preferiblemente menos de 2 kg/tonelada, pero al menos 0,01 kg/tonelada, preferiblemente al menos 0,1 kg/tonelada.

4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que dicho compuesto amina terciaria se introduce como una solución acuosa.

5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que dicho compuesto de cloro comprende dióxido de cloro, cloro elemental, clorito, ácido hipocloroso o sales hipoclorito.

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que dicho compuesto de cloro se selecciona de compuestos que forman ácido hipocloroso *in situ* en dicha etapa de proceso.

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que dicho compuesto de cloro se introduce en dicha etapa de proceso después de la introducción de dicho compuesto amina terciaria.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en el que la cantidad de cloro activo presente en dicha etapa de proceso es de 1 a 30 kg de Cl act./tonelada de pasta, preferiblemente de 3 a 20 kg de Cl act./tonelada de pasta, más preferiblemente de 5 a 15 kg de Cl act./tonelada de pasta.

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la temperatura en dicha etapa de proceso está por debajo de 100 °C, preferiblemente por debajo de 90 °C, más preferiblemente de 50 a 90 °C.

10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que dicha etapa de proceso es una etapa de blanqueo con dióxido de cloro.

11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que dicho compuesto amina terciaria se recupera después del blanqueo en dicha etapa de proceso y opcionalmente dicho compuesto amina terciaria se vuelve a utilizar y/o recicla.

12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que el tiempo de retardo en dicha etapa de proceso de blanqueo es menos de 10 min, preferiblemente menos de 5 min.

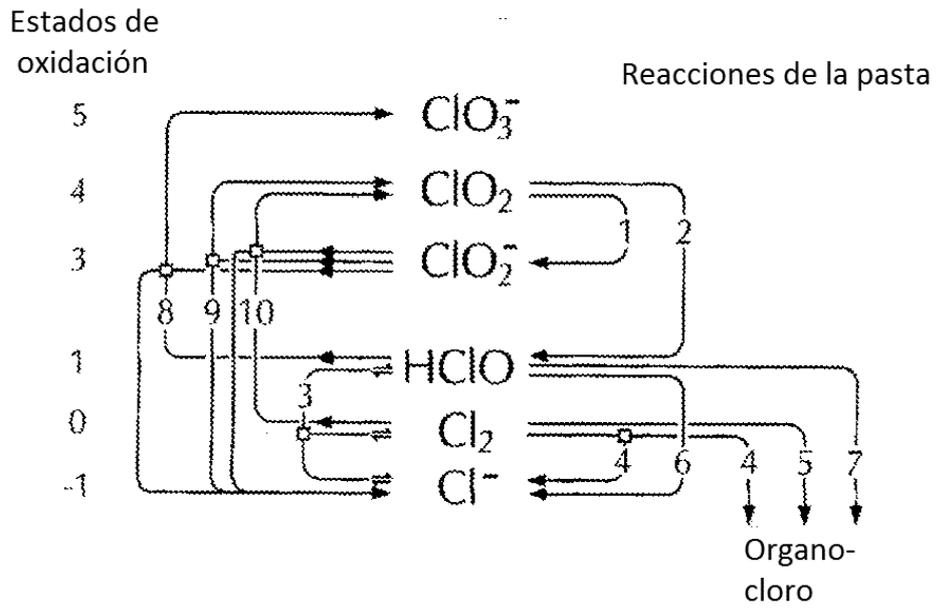


Figura 1.

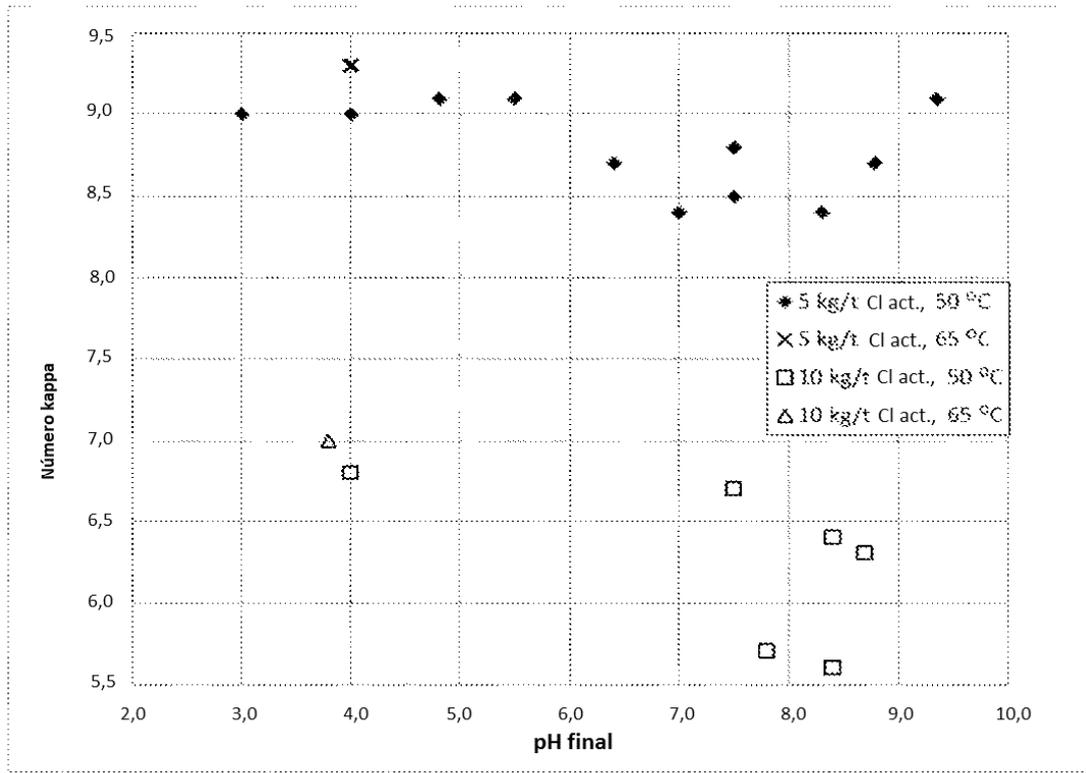


Figura 2.

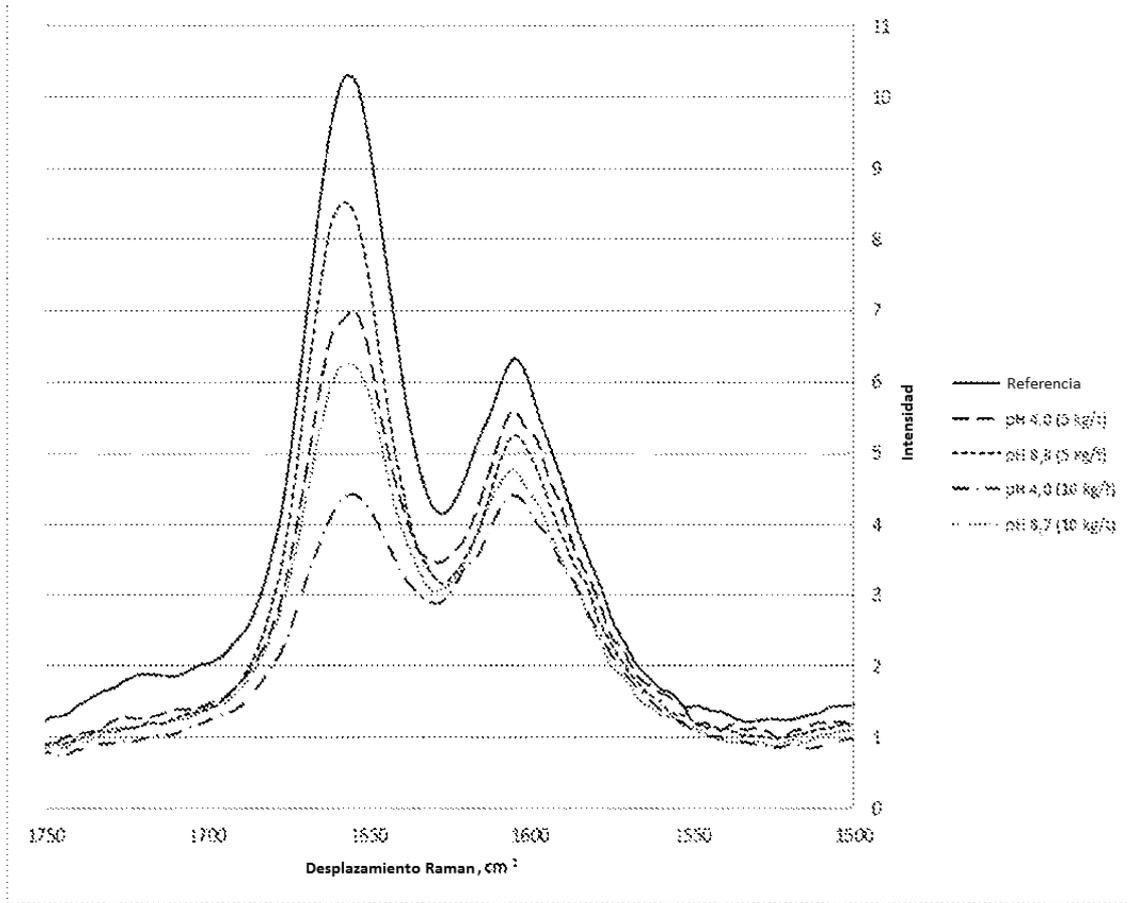


Figura 3.

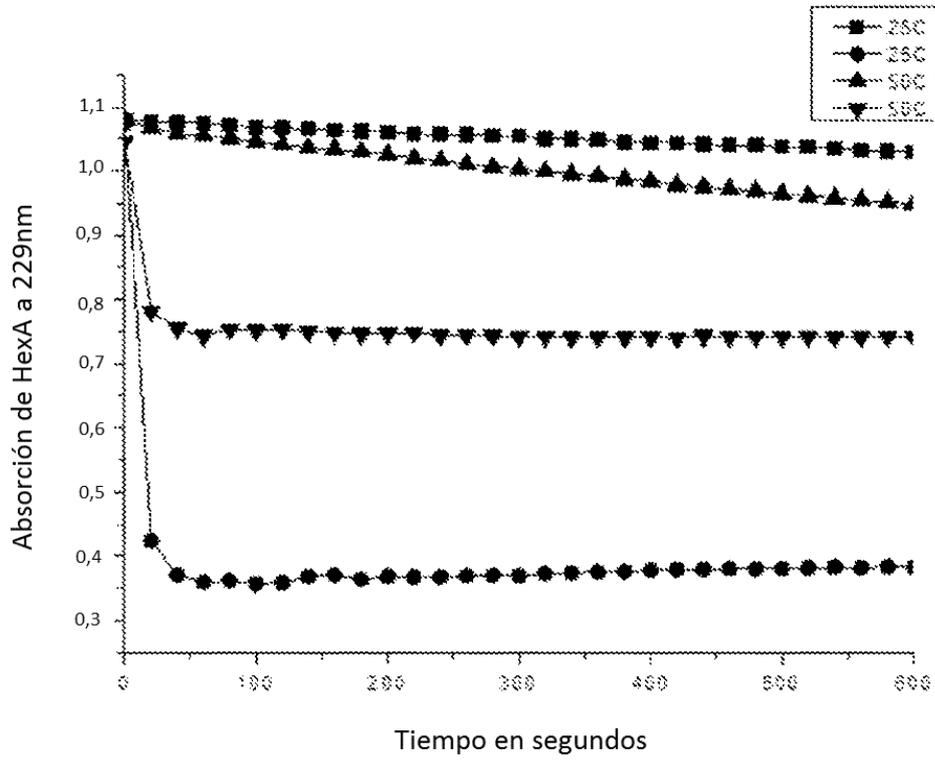


Figura 4.

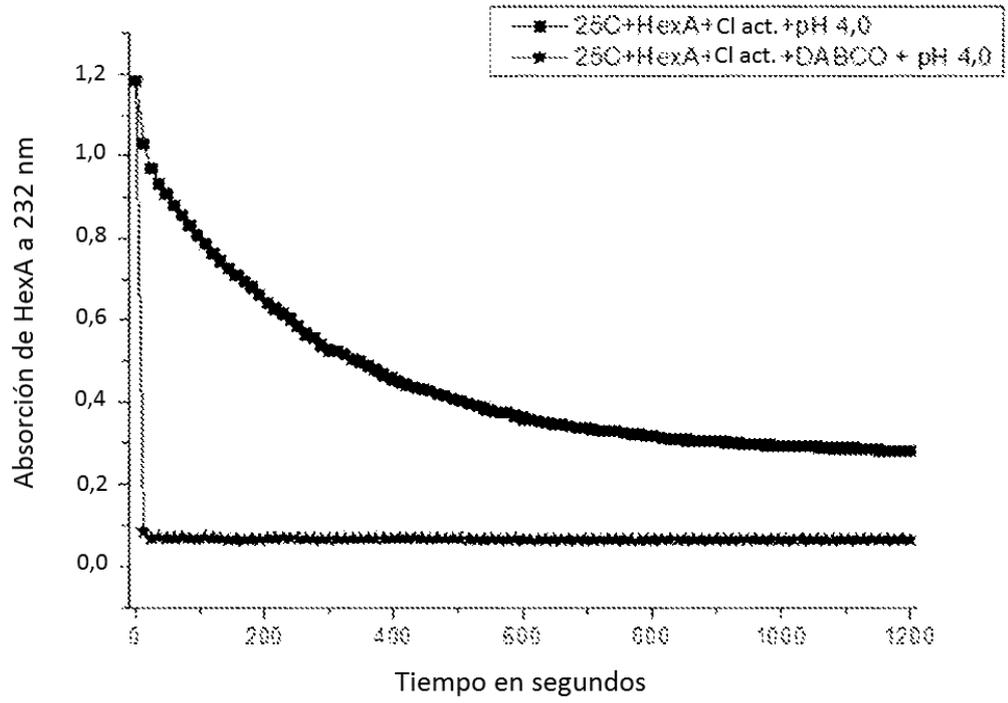


Figura 5.

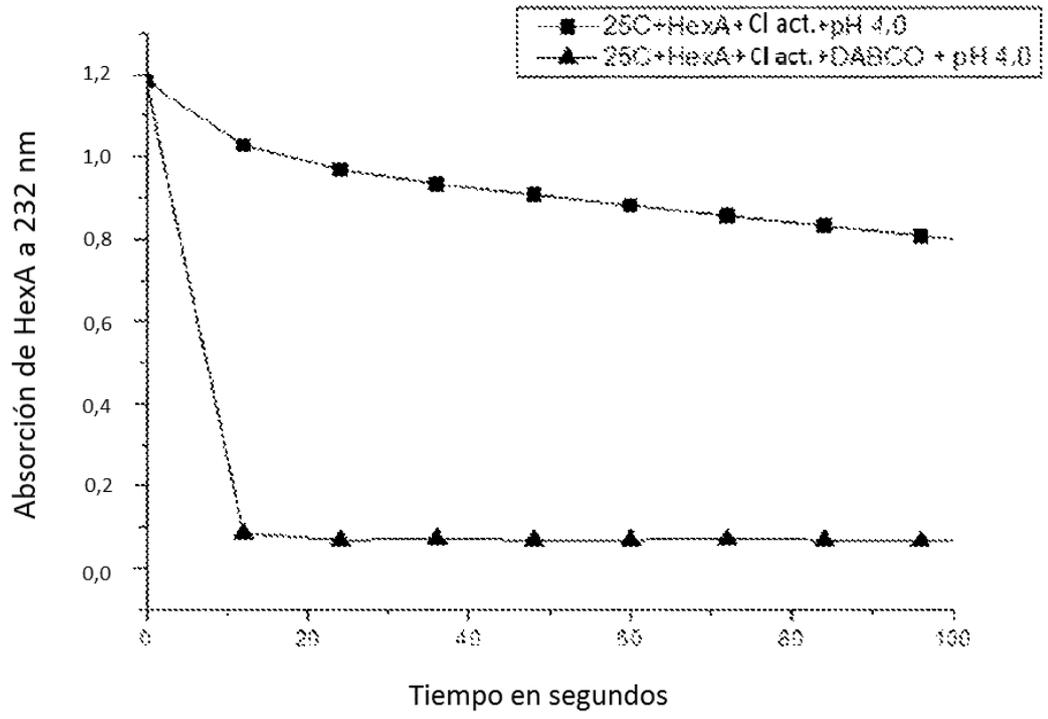


Figura 6.

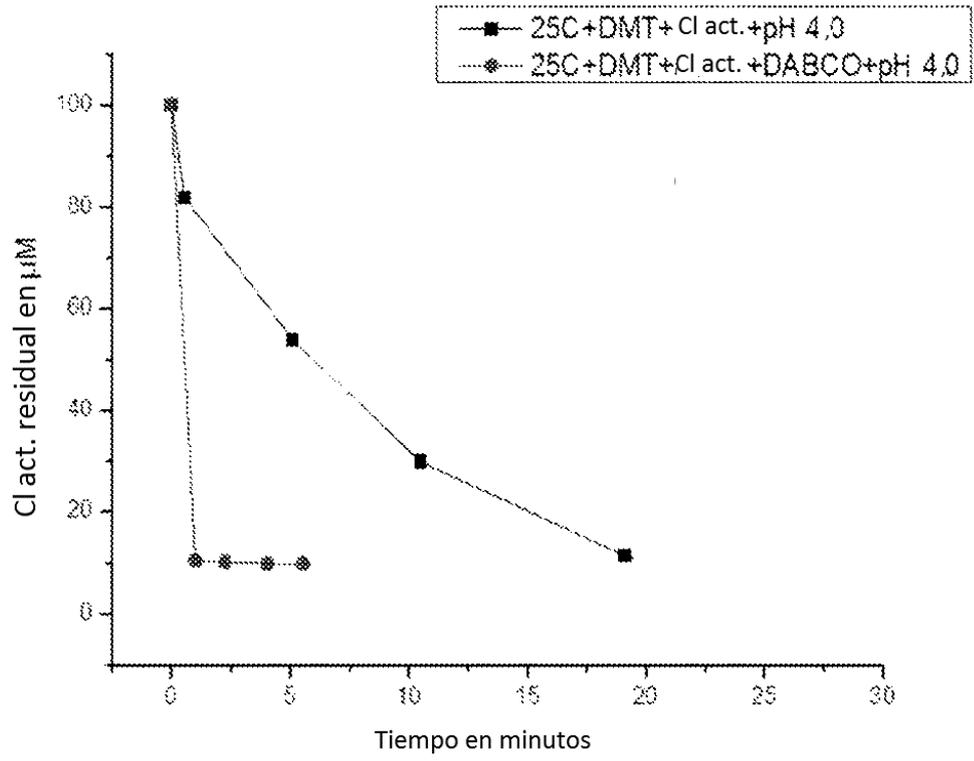


Figura 7.