

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 635**

51 Int. Cl.:

D21C 9/14 (2006.01)

D21H 21/30 (2006.01)

D21H 21/32 (2006.01)

D21C 9/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2007 PCT/CA2007/000198**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.09.2007 WO07104128**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2007 E 07710613 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 1996762**

54 Título: **Blanqueamiento de pasta con dióxido de cloro casi neutro**

30 Prioridad:

13.03.2006 US 781385 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.06.2017

73 Titular/es:

**FPINNOVATIONS (100.0%)
570 Boul. St-Jean
Pointe-Claire, QC H9R 3J9, CA**

72 Inventor/es:

**JIANG, ZHI-HUA y
BERRY, RICHARD MCKINNON**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 614 635 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

Blanqueamiento de pasta con dióxido de cloro casi neutro

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de blanqueamiento de un material lignocelulósico, y más particularmente, a un método de mejora del rendimiento del dióxido de cloro en el proceso de blanqueamiento de la pasta lignocelulósica.

10

Antecedentes de la técnica

La eliminación de la lignina de materiales lignocelulósicos tales como la pasta química se realiza mediante una aplicación de múltiples etapas de productos químicos de blanqueamiento. El dióxido de cloro es la sustancia química de elección, porque reacciona rápida y selectivamente con la lignina, y no reacciona de forma significativa con los hidratos de carbono. Una secuencia de blanqueamiento típica usa una etapa de deslignificación con dióxido de cloro (indicada como D₀), una etapa de extracción alcalina en la que, comúnmente, se añaden el gas oxígeno y el peróxido (indicada como Eop), y un procedimiento de abrillantamiento final que puede comprender una etapa de dióxido de cloro (indicada como D) o dos etapas de dióxido de cloro (indicadas como D₁ y D₂, respectivamente) con o sin una etapa de extracción intermedia.

20

Una etapa de blanqueamiento con dióxido de cloro final, tal como D o D₂ normalmente se lleva a cabo a una temperatura entre 55 y 85 °C con un tiempo de retención de entre 2 y 4 horas, y una consistencia de entre el 8 y 15 %. El pH normalmente se ajusta con hidróxido de sodio o ácido sulfúrico antes de que el dióxido de cloro proporcione un pH final de entre 3,5 y 4,0.

25

La técnica anterior muestra que el desarrollo del brillo máximo se logra manteniendo el pH durante la etapa de abrillantamiento final muy cerca de neutro (de 5,0 a 7,0). Se ha demostrado en el laboratorio que, usando tampones solubles tales como dihidrógeno fosfato de potasio, se alcanza el brillo máximo a un pH de entre 5,0 y 6,5 [1]. La patente canadiense n.º 756.967 desvela un proceso para el blanqueamiento con dióxido de cloro neutro, en el que se mantienen las condiciones neutras mediante la adición de carbonatos, óxidos de materiales alcalinotérreos, o bicarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos que son de solubilidad suficientemente limitada [2]. Ninguno de estos procesos se practica a nivel comercial. Los tampones solubles, tales como el dihidrógeno fosfato de potasio son demasiado caros para la aplicación industrial, mientras que el manejo de tampones poco solubles, tales como el bicarbonato de sodio es difícil. Por estas razones, la práctica industrial actual consiste en ajustar el pH al comienzo de la etapa, ya sea con una base o un ácido soluble para proporcionar un pH final de entre 3,5 y 4,0, que se ha informado como el pH final óptimo en condiciones no tamponadas [3,4].

30

35

El documento WO 00/73576 A1 describe el blanqueamiento de la lignina presente en fibras de pasta en un medio acuoso tal como una suspensión de pasta. La divulgación también se refiere a un proceso para la producción de papel o cartón a partir de pasa que contiene dicha lignina blanqueada. Además, de acuerdo con la divulgación, se usa dióxido de carbono para el blanqueamiento de la lignina.

40

El documento WO 01/75220 A1 describe un proceso para el blanqueamiento de una pasta lignocelulósica acuosa en condiciones ácidas en la planta de blanqueamiento de una fábrica de pasta. La pasta blanqueada se usa para la producción de papel o pasta. La selectividad del agente de blanqueamiento hacia las reacciones primarias con lignina es potenciada por el uso de un dióxido de carbono que proporciona el medio en la pasta.

45

El documento GB 815 247 A desvela un proceso de blanqueamiento de pastas de madera.

50

Divulgación de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento mejorado para la deslignificación de una pasta lignocelulósica según lo definido en la presente reivindicación 1.

55

Es un objeto específico de la presente invención proporcionar una mejora en una etapa de blanqueamiento con dióxido de cloro final, tal como D o D₂, en la deslignificación de una pasta lignocelulósica, aumentando el brillo antes y/o después de la aplicación del agente de blanqueamiento fluorescente (FWA) o el agente abrillantador óptico (OPA) con la misma carga de dióxido de cloro y FWA u OPA.

60

Es otro objeto específico de la presente invención proporcionar una mejora en una etapa de blanqueamiento con dióxido de cloro final, como D o D₂, en la deslignificación de una pasta lignocelulósica, manteniendo el brillo antes y/o después de la aplicación del agente de blanqueamiento fluorescente (FWA) o el agente de abrillantamiento óptico (OPA) con una carga de dióxido de cloro menor en la etapa final o en etapas anteriores y/o una carga menor de FWA u OPA.

65

En un aspecto de la invención, se proporciona, en un proceso de deslignificación de una pasta lignocelulósica en una suspensión acuosa en la que se lleva a cabo la deslignificación con dióxido de cloro al menos en una etapa de blanqueamiento final, la mejora en la que dicha etapa de blanqueamiento final se lleva a cabo a un pH tamponado en una región neutra, siendo el pH tamponado establecido mediante la generación *in situ* de bicarbonato en dicha suspensión de pasta a partir de un agente alcalino y dióxido de carbono en la suspensión.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un proceso de deslignificación de una pasta lignocelulósica en una suspensión acuosa que comprende las etapas de:

- a) blanquear la pasta de dicha suspensión, en la que se lleva a cabo un blanqueamiento final con dióxido de cloro a un pH tamponado en una región neutra, en la que el pH tamponado se establece mediante la generación *in situ* de bicarbonato en dicha suspensión de pasta, a partir de un agente alcalino y dióxido de carbono en la suspensión, y
- b) abrillantar la pasta blanqueada de la etapa a) con un agente de blanqueamiento fluorescente o un agente abrillantador óptico.

Descripción detallada de la invención

El proceso de la invención potencia la eficacia del blanqueamiento con dióxido de cloro del material lignocelulósico y es un proceso en el que la etapa final de blanqueamiento con dióxido de cloro se mantiene a un pH casi neutro mediante la formación *in situ* de un tampón poco soluble mediante la aplicación de un agente alcalino y dióxido de carbono.

La invención se refiere a la formación *in situ* de un tampón poco soluble y al ajuste del pH a casi neutro. El tampón se puede formar mediante la aplicación de una solución alcalina, seguida de la aplicación de dióxido de carbono que, en contacto con la solución alcalina, forma un tampón de bicarbonato y lleva el pH a casi neutro; o la aplicación, a una pasta ya alcalina, de dióxido de carbono que, en contacto con la pasta alcalina, forma un tampón de bicarbonato y lleva el pH a casi neutro.

En la presente invención, la condición de pH casi neutro se mantiene mediante la adición de dióxido de carbono a una suspensión alcalina de la pasta que se va a blanquear en una etapa final de dióxido de cloro. En algunas condiciones operativas industriales, la suspensión de pasta puede ya estar en una forma alcalina, por ejemplo, después de una etapa de extracción alcalina. En otras condiciones, puede ser necesario ajustar primero a un pH alcalino la pasta. La cantidad de alcalinidad presente en la pasta debe ser adecuada para producir suficiente bicarbonato cuando se añade dióxido de carbono, para mantener el pH casi neutro durante la adición del dióxido de cloro ácido y la etapa de blanqueamiento con generación de ácido. Los puntos de adición de bases pueden ser las duchas de lavado, la lavadora de repulpeo, la mezcladora de vapor y la mezcladora química. Los puntos de adición de dióxido de carbono pueden ser las mezcladoras de vapor y químicas.

El método preferido de adición es la inyección de gas de dióxido de carbono a la suspensión de pasta. Sin embargo, el dióxido de carbono también se puede añadir en forma líquida o sólida. El pH inicial, tras la adición del dióxido de carbono y antes de la adición de dióxido de cloro, en general, está en el intervalo de entre 7 y 10, y el pH final es adecuadamente de 4,5 a 7, y preferentemente está en el intervalo de entre 5 y 6.

Los materiales lignocelulósicos usados en el método de la presente invención pueden ser un material lignocelulósico derivado de la madera y/o no derivado de la madera, y se pueden introducir como chips, obleas, astillas o pastas que se tratan con otros agentes de blanqueamiento conocidos antes de someterlos al blanqueamiento final de dióxido de cloro. Por ejemplo, las etapas de blanqueamiento típicas aplicadas a una pasta antes de una etapa final de blanqueamiento con dióxido de cloro pueden ser otra etapa de dióxido de cloro, una extracción, la deslignificación con oxígeno, ozono, peróxido, ácido peracético, la quelación, la hidrólisis ácida o el tratamiento enzimático, aplicado como una sola etapa o como múltiples etapas, con o sin lavado entre las etapas.

Por lo general, el proceso de deslignificación es un blanqueamiento de múltiples etapas, y el dióxido de carbono se añade a la suspensión de pasta inmediatamente antes de la etapa final de blanqueamiento con dióxido de cloro.

Por lo general, el blanqueamiento de múltiples etapas tiene una secuencia seleccionada de: D₀ E_x D, D₀ E_x D₁ D₂, D₀ E_x D₁nD₂ y D₀ E_x D₁ E D₂, en la que E_x es E, E₀, E_p o E_{op} donde n indica la adición de la base al final de la etapa D₁.

El agente alcalino que reacciona con el dióxido de carbono para generar bicarbonato *in situ* en la suspensión de pasta es adecuadamente un hidróxido de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. Los hidróxidos adecuados incluyen hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario, hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio.

El agente de blanqueamiento fluorescente o el agente abrillantador óptico añadido a la pasta recuperada del proceso de la invención puede añadirse directamente a la pasta o a un papel formado a partir de la pasta. En la Referencia 5, se da una descripción completa de estos tipos de agentes, cuyas enseñanzas se incorporan en el presente

documento por referencia, pero normalmente los agentes usados en las aplicaciones de pasta y papel se basan en estructuras de estilbeno-triazina o bifenilo. Los agentes adecuados son derivados bistriazinilo de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico; 2-(estilbeno-4-il)naftotriazoles; 2-(4-fenilestilbeno-4-il)benzoazoles; bis(azol-2-il)estilbenos; bis(estiril)benenos, bis(estiril)bifenilos; bis(bencimidazol-2-ilos); 2-(benzofuran-2-il)bencimidazoles; cumarinas, carboestirilos; y alcoxi-naftalimidas.

El proceso de la invención mejora el brillo de la pasta y también proporciona una mejora en la respuesta de la pasta blanqueada al agente de blanqueamiento fluorescente o agente abrillantador óptico aplicado posteriormente.

Por lo tanto, en una realización ventajosa, el blanqueamiento de la etapa a) se lleva a cabo con una carga reducida de dióxido de cloro, logrando a la vez un brillo en la pasta recuperada de la etapa b) comparable a cuando la deslignificación se lleva a cabo con una carga completa de dióxido de cloro, en ausencia de la generación *in situ* del bicarbonato.

En otra realización ventajosa, el abrillantamiento de la etapa b) se lleva a cabo con una carga reducida del agente de blanqueamiento o agente abrillantador, logrando a la vez un brillo en la pasta recuperada de la etapa b) comparable a cuando la deslignificación se lleva a cabo con una carga completa de agente de blanqueamiento o agente abrillantador.

En otra realización ventajosa más, el proceso de la invención incluye una etapa de recuperación de una pasta de la etapa b) que tiene un brillo superior al de un proceso comparable en ausencia de la generación *in situ* del bicarbonato.

La solución de dióxido de cloro usada en el método de la presente invención se puede generar usando procesos conocidos, y puede o no contener cloro u otras especies de cloro. El material lignocelulósico se coloca en un recipiente o contenedor, al que se añade una solución que contiene dióxido de cloro. La reacción de blanqueamiento se realiza a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 95°C, a una consistencia del 2 al 20 %. La cantidad de dióxido de cloro añadida en la etapa, basándose en el material lignocelulósico secado en horno, puede variar de 0,5 a 20 kg/ton.

En una realización preferida de la invención, las condiciones de la etapa final de dióxido de cloro son una temperatura de 70 °C, una consistencia del 10 % y una carga de dióxido de cloro de entre 1 y 2 kg/ton basándose en el material lignocelulósico secado en horno.

En la presente memoria descriptiva, se entiende que un pH en una región neutra es aquel pH cercano a o pH neutro, más especialmente de 4,5 a 7 y preferentemente de 5 a 6.

EJEMPLOS

Para desvelar con mayor claridad la naturaleza de la presente invención, los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo 1

Se lavó bien una pasta de celulosa kraft de madera dura deslignificada con oxígeno y parcialmente blanqueada en una fábrica con una secuencia D₀Eop en el laboratorio, y se blanqueó con una etapa final de dióxido de cloro. D₀ representa una etapa de deslignificación con dióxido de cloro, mientras que Eop representa una etapa de extracción alcalina reforzada con oxígeno y peróxido. El número kappa de la pasta D₀Eop era 2,0.

La etapa de blanqueamiento final con dióxido de cloro (D) se llevó a cabo mediante la colocación de la pasta en un recipiente, y la mezcla de agua calentada apropiadamente en la pasta y el ajuste del pH hasta un valor predeterminado usando hidróxido de sodio (NaOH) o dióxido de carbono, si era necesario, seguido inmediatamente de la adición rápida de una solución de dióxido de cloro. La carga de dióxido de cloro añadida a la suspensión de pasta se fijó en 1,70 kg por tonelada de pasta secada al horno. La consistencia de la pasta fue del 12,0 %, la temperatura de reacción fue de 70 °C, y el tiempo de reacción fue de 97 minutos. Después de la reacción, se lavó bien la pasta.

TABLA 1

Número de experimento	1	2	3	4
kg de NaOH por tonelada de pasta secada al horno	-	0,5	0,14	0,28
kg de CO ₂ por tonelada de pasta secada al horno	-	-	0,14	0,28
kg de H ₂ SO ₄ por tonelada de pasta secada al horno	2,5	-	-	-
pH justo antes de la adición del ClO ₂	3,5	11,1	7,9	9,4
pH final	3,4	6,0	5,3	6,0
Brillo ISO, %	91,4	91,6	91,9	91,9

A partir de los resultados de la Tabla I, es muy evidente que hay una ventaja en el brillo frente a la operación convencional (Experimento 1) que se obtiene usando la aplicación de una base y dióxido de carbono (Experimentos 3 y 4) para tamponar la etapa de brillo final. También es evidente, a partir de la Tabla I, que el logro de un pH final en el intervalo diana sin tamponamiento (Experimento 2) no da el aumento de brillo que es posible a partir del proceso descrito en la presente solicitud. La mejor eficacia del blanqueamiento con dióxido de cloro alcanzando y manteniendo un pH casi neutro se demuestra por el brillo ISO obtenido (91,9 %, Experimento n.º 3 y 4) superior al obtenido en el experimento de control (91,4 %, Experimento n.º 1).

Ejemplo 2

Se blanqueó una pasta de celulosa kraft de madera dura designificada con oxígeno con un número kappa de 7,6 usando una secuencia D₀EopD.

Las etapas D₀ y D usaron los procedimientos empleados en el Ejemplo 1, pero la carga de dióxido de cloro en la etapa D₀ se redujo esencialmente cuando se usaron condiciones casi neutras. Las cargas de dióxido de cloro en la secuencia D₀EopD fueron los siguientes: 0,62 % o 0,85 % en la etapa D₀ para el blanqueamiento casi neutro o convencional, respectivamente, y 0,17 % en la etapa D. Otras condiciones de reacción para la etapa D₀ fueron: 10 % de consistencia, tiempo de reacción de 54 minutos, temperatura de reacción de 60 °C. Otras condiciones de reacción para la etapa D fueron: consistencia del 12 %, tiempo de reacción de 97 minutos, temperatura de reacción de 70 °C. La etapa D se llevó a cabo con y sin la adición usando dióxido de carbono.

La etapa de extracción (Eop) se llevó a cabo al 10 % de consistencia en un mezclador de PEG presurizado de laboratorio mantenido a una presión del oxígeno de 0,14 MPa durante los 10 primeros minutos de la reacción, y a presión atmosférica durante 50 minutos. La temperatura de reacción se mantuvo a 75 °C y la carga de NaOH y peróxido fue del 0,64 % y 0,33 % basándose en el peso de la pasta secada al horno, respectivamente.

Se lavó bien la pasta después de cada etapa de blanqueamiento.

También se prepararon muestras de hojas de prueba de las pastas blanqueadas D₀EopD para evaluar sus respuestas hacia los agentes de blanqueamiento fluorescentes (FWA) o agentes abrillantadores ópticos (OPA). Se aplicó un volumen de solución de Tinopal HW (agua desionizada al 0,5 %) a la muestra de hoja de prueba con una jeringa, y luego se secó la muestra y se midió el brillo.

Es muy evidente, a partir de un examen de los resultados de la Tabla II, que en comparación con la etapa D convencional (Experimento 6), la presente invención de mantenimiento de un pH casi neutro en la etapa D mediante el uso de dióxido de carbono y una base (Experimento 5) sigue dando un brillo final más elevado (91,7 frente a 91,4), incluso cuando la cantidad de dióxido de cloro usada en la etapa D₀ se ha reducido en un 27 %. También es muy evidente, a partir de los datos de las 2 últimas filas de la Tabla II, que también proporciona una mejora de la respuesta de las pastas blanqueadas finales hacia la aplicación de un agente de blanqueamiento fluorescente.

TABLA II

Número de experimento (secuencia D ₀ EopD)	5	6
kg de dióxido de cloro añadidos en D ₀ por tonelada de pasta secada al horno	6,2	8,5
Número kappa tras D ₀ Eop	3,0	2,2
kg de dióxido de cloro añadidos en D por tonelada de pasta secada al horno	1,7	1,7
kg de H ₂ SO ₄ añadidos en D por tonelada de pasta secada al horno	-	0,5
kg de NaOH añadidos en D por tonelada de pasta secada al horno	0,28	-
kg de CO ₂ añadidos en D por tonelada de pasta secada al horno	0,38	-
pH final en D	5,5	3,2
Brillo ISO tras D ₀ EopD, %	91,7	91,4
Unidad de aumento de brillo (ISO, %) tras la aplicación de FWA con una carga de Tinopal HW del 0,2 % p/p (secado al horno)	5,6	4,2
Unidad de aumento de brillo (ISO, %) tras la aplicación de FWA con una carga de Tinopal HW del 1,0 % p/p (secado al horno)	6,6	5,9

Referencias

1. Rapson, W. H., *Tappi J.*, 39(5):284, 1956.
2. Sepall, O., patente canadiense n.º 756.967, 1967.
- 5 3. Rapson, W. H. y Anderson, C. B., *CPPA Trans. Tech Sect*, 3(2):TR52, 1977.
4. Reeve, D. W., en "Pulp Bleaching - Principle and Practice", (C. W. Dence y D. W. Reeve, Eds.), TAPPI Press, Atlanta, 1996, pág. 379-394.
5. Kirk-Othmer 4ª edición, "Fluorescent Whitening Agents" Vol. 11, pág. 227.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de deslignificación de una pasta lignocelulósica en una suspensión acuosa, en el que la deslignificación se lleva a cabo con dióxido de cloro al menos en una etapa de blanqueamiento final de una secuencia de blanqueamiento de múltiples etapas, en el que dicha etapa de blanqueamiento final se lleva a cabo a un pH tamponado en una región neutra, siendo el pH tamponado establecido mediante la generación *in situ* de bicarbonato en dicha suspensión de pasta desde un agente alcalino y la aplicación de dióxido de carbono a la suspensión.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha deslignificación se lleva a cabo con un blanqueamiento de múltiples etapas, y el dióxido de carbono se añade a la suspensión de pasta inmediatamente antes de la etapa de blanqueamiento con dióxido de cloro final.
3. El proceso de la reivindicación 2, en el que el blanqueamiento de múltiples etapas tiene una secuencia seleccionada de:
 $D_0 E_x D$, $D_0 E_x D_1 D_2$, $D_0 E_x D_1 n D_2$ y $D_0 E_x D_1 E D_2$, en las que E_x es E, E_0 , E_p o E_{op} y n es la adición de una base al final de la fase D_1 .
4. El proceso de la reivindicación 1, 2 o 3, en el que el agente alcalino y el dióxido de carbono se añaden a la suspensión de pasta inmediatamente antes de la etapa de blanqueamiento con dióxido de cloro final.
5. El proceso de la reivindicación 1, 2, 3 o 4, en el que dicho agente alcalino se selecciona entre hidróxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos.
6. El proceso de deslignificación de una pasta lignocelulósica en una suspensión acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende la etapa adicional de abrillantar la pasta blanqueada con un agente de blanqueamiento fluorescente o un agente abrillantador.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho abrillantamiento es con un agente de blanqueamiento fluorescente.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho abrillantamiento es con un agente abrillantador óptico.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el blanqueamiento de múltiples etapas tiene una secuencia seleccionada de:
 $D_0 E_x D$, $D_0 E_x D_1 D_2$, $D_0 E_x D_1 n D_2$ y $D_0 E_x D_1 E D_2$, en las que E_x es E, E_0 , E_p o E_{op} y n es la adición de una base al final de la fase D_1 .
10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el agente alcalino y el dióxido de carbono se añaden a la suspensión de pasta inmediatamente antes de la etapa de blanqueamiento con dióxido de cloro final.
11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que dicho agente alcalino se selecciona entre hidróxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos.