

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 318**

51 Int. Cl.:

D21C 9/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2010** **E 10197066 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017** **EP 2345760**

54 Título: **Procedimiento para la deslignificación y el blanqueo de celulosa**

30 Prioridad:

19.01.2010 DE 102010001001

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

19.10.2017

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

DIETZ, THOMAS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 638 318 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

Procedimiento para la deslignificación y el blanqueo de celulosa

La invención se refiere a un procedimiento para la deslignificación y el blanqueo de celulosa con dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno en presencia de un molibdato o wolframato como catalizador.

5 Para la producción de papel, se debe deslignificar y blanquear celulosa en varias etapas tras la cocción de celulosa. Mientras que anteriormente se empleaba sobre todo cloro elemental para la deslignificación y el blanqueo, en la actualidad se emplean preferentemente secuencias de blanqueo sin cloro elemental en el blanqueo de ECF. A tal efecto se emplea con la mayor frecuencia la secuencia de blanqueo O-D₀-E_{OP}-D₁-P, representando O una deslignificación con oxígeno bajo condiciones alcalinas, designando D₀ y D₁ una primera y segunda etapa con dióxido de cloro como agente de blanqueo y deslignificación, representando E_{OP} una extracción alcalina bajo adición de oxígeno y peróxido de hidrógeno, designando P un blanqueo con peróxido de hidrógeno, y representando cada

10 guión un lavado de celulosa, por ejemplo mediante adición de agua, y filtración de la suspensión resultante.

Para el perfeccionamiento del blanqueo ECF se pretende una reducción de la cantidad de dióxido de cloro empleada para reducir adicionalmente la formación de compuestos orgánicos de cloro durante el blanqueo de celulosa. Además se pretende una reducción una simplificación de la secuencia de blanqueo con una reducción del número de etapas a solo cuatro etapas, y tres lavados intermedios, para poder llevar a cabo el blanqueo ECF con el mismo número de etapas que un blanqueo de celulosa con cloro elemental. No obstante, en este caso se debe obtener el mismo grado de blanqueo de al menos un 89,5 % de ISO (según PAPTAC estándar E.1) y la misma estabilidad de grado de blanqueo que con la secuencia de blanqueo O-D₀-E_{OP}-D₁-P, y no se debe efectuar una mayor degradación oxidativa de celulosa.

15

20

El documento US 6,048,437 describe un procedimiento para la deslignificación y el blanqueo de celulosa con una secuencia de blanqueo O-DP_{cat}-E_{OP}-D₁-P, en la que, en lugar de una primera etapa D₀ para la deslignificación y el blanqueo con dióxido de cloro se emplea una etapa DP_{cat}, en el que se emplean dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno simultáneamente en presencia de un molibdato o wolframato como catalizador. Si bien el procedimiento

25 posibilita una reducción de la cantidad de dióxido de cloro necesaria frente a la etapa D₀ de blanqueo ECF convencional, con las cantidades de dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno empleadas en el documento US 6,048,437 no se alcanza el grado de blanqueo deseado, de al menos un 89,5 % ISO. Si se aumentan las cantidades de dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno, se llega a una degradación oxidativa de celulosa no deseada, que se hace notable mediante un descenso de la viscosidad de celulosa, como es sabido por M. S. Manning et al., J. Pulp Paper Sci. 32 (2006) 58-62. Tal degradación de celulosa no deseada se puede evitar solo mediante la introducción de una etapa Q adicional de una extracción de celulosa con un agente quelatizante de iones metálicos, correspondientemente a una secuencia de blanqueo O-Q-DP_{cat}-E_{OP}-D₁-P o Q-O-DP_{cat}-E_{OP}-D₁-P. El documento US 6,048,437 describe además con los ejemplos comparativos 13 y 14 que, con dos etapas D-P_{cat} o P_{cat}-D, en las que P_{cat} representa un blanqueo con peróxido de hidrógeno en presencia de un molibdato o wolframato como

30 catalizador, se obtiene una acción de blanqueo sensiblemente menor frente a la etapa DP_{cat}.

35

Sorprendentemente, ahora se descubrió que, con una etapa de blanqueo D/P_{cat}, en la que la celulosa se hace reaccionar primeramente con dióxido de cloro y, tras reacción de dióxido de cloro sin un lavado intermedio, ulteriormente con peróxido de hidrógeno en presencia de un molibdato o wolframato, frente a la etapa de blanqueo DP_{cat} conocida por el documento 6,048,437 se obtiene una acción de blanqueo mejorada nuevamente, y un ahorro

40 ulterior de dióxido de cloro, sin que se llegue a la degradación no deseada de celulosa, de modo que se puede prescindir de una etapa Q adicional de una extracción de celulosa con un agente quelatizante de iones metálicos.

Por lo tanto, es objeto de la invención un procedimiento para la deslignificación y el blanqueo de celulosa, que comprende una etapa de blanqueo en la que, en un primer paso, se hace reaccionar celulosa en una mezcla acuosa, que contiene un 3 a un 30 % en peso de celulosa, con dióxido de cloro en una cantidad correspondiente a un factor Kappa en el intervalo de 0,02 a 0,25, a una temperatura de 50 a 150°C y un pH en el intervalo de 2 a 7, hasta que se ha transformado más de un 90 % de dióxido de cloro, y la mezcla obtenida en el primer paso se hace reaccionar ulteriormente a continuación sin separación de componentes de la mezcla, en un segundo paso, con un 0,1 a un 5 % en peso de peróxido de hidrógeno en presencia de un molibdato en una cantidad de 10 a 2000 ppm de molibdeno o de un wolframato en una cantidad de 200 a 10000 ppm de wolframio a una temperatura de 50 a 150°C, refiriéndose las cantidades respectivamente a la masa de celulosa anhidra empleada.

45

50

El procedimiento según la invención comprende una etapa de blanqueo con dos pasos. En el primer paso se hace reaccionar celulosa con dióxido de cloro hasta que se ha transformado más de un 90 % en peso, preferentemente más de un 95 %, y de modo especialmente preferente más de un 99 % de dióxido de cloro. En la forma de realización más preferente, el dióxido de cloro se hace reaccionar completamente en el primer paso. A continuación

del primer paso, la mezcla obtenida en el primer paso se hace reaccionar entonces, sin separación de componentes de la mezcla, con peróxido de hidrógeno en presencia de un molibdato o de un wolframato en un segundo paso.

5 En el primer paso de la etapa de blanqueo del procedimiento según la invención, la reacción de celulosa con dióxido de cloro se efectúa en una densidad de substancia en el intervalo de un 3 a un 30 %, es decir, la reacción se efectúa en una mezcla acuosa con un contenido de un 3 a un 30 % en peso de celulosa, calculado como celulosa anhidra, referido a la masa total de mezcla acuosa. La densidad de substancia se sitúa preferentemente en el intervalo de un 5 a un 20 %, y de modo especialmente preferente en el intervalo de un 8 a un 15 %. En este caso se emplea dióxido de cloro en una cantidad correspondiente a un factor de Kappa en el intervalo de 0,02 a 0,25, y preferentemente en el intervalo de 0,05 a 0,15. El factor de Kappa es un parámetro de uso común para el especialista para la cantidad de agente de blanqueo empleada para el blanqueo de celulosa, y designa el cociente de la cantidad de agente de blanqueo, calculado como concentración de cloro activo en % en peso, referido a la masa de celulosa anhidra, y el índice de Kappa de la celulosa empleada. En este caso, el contenido en cloro activo se calcula a partir de la concentración de dióxido de cloro en % en peso, referido a la masa de celulosa anhidra, mediante multiplicación por el factor 2,63, es decir, una concentración de dióxido de cloro de un 1 % en peso corresponde a una concentración de cloro activo de un 2,63 % en peso. En el caso de un índice de Kappa de la celulosa empleada de 10, una concentración de dióxido de cloro de un 0,5 % en peso corresponde, por consiguiente, a un factor de Kappa de $0,5 \cdot 2,63 / 10 = 0,1315$. El índice de Kappa es un parámetro conocido por el especialista para el contenido en lignina de la celulosa, que se determina a través del consumo de permanganato para la oxidación de lignina restante según TAPPI estándar T 236 om 99.

20 En el primer paso de la etapa de blanqueo del procedimiento según la invención, la reacción de la celulosa con dióxido de cloro se efectúa a una temperatura de 50 a 150°C, preferentemente de 60 a 120°C, y de modo especialmente preferente de 70 a 90°C. La reacción se efectúa a un valor de pH de la mezcla acuosa en el intervalo de 2 a 7, preferentemente 2 a 5, y de modo especialmente preferente 2 a 4. El valor de pH de la mezcla acuosa se ajusta preferentemente mediante adición de un ácido inorgánico, de modo especialmente preferente mediante adición de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. El tiempo de reacción necesario para la reacción de dióxido de cloro depende de la temperatura de reacción y de la concentración de dióxido de cloro, y asciende preferentemente a 5 hasta 30 minutos, y de modo especialmente preferente a 10 hasta 20 minutos. A una temperatura de reacción de 90°C se alcanza una conversión completa de dióxido de cloro generalmente en el intervalo de 15 minutos, en el caso de un factor de Kappa en el intervalo de 0,05 a 0,15.

30 En el segundo paso de la etapa de blanqueo del procedimiento según la invención, la reacción de celulosa con peróxido de hidrógeno se efectúa en una cantidad de un 0,1 a un 5 % en peso de peróxido de hidrógeno, referido a la masa de celulosa anhidra empleada. Preferentemente se emplea un 0,2 a un 2 % en peso, y de modo especialmente preferente un 0,5 a un 1 % en peso de peróxido de hidrógeno. A tal efecto, a la mezcla obtenida en el primer paso de la etapa de blanqueo se añade una cantidad correspondiente de peróxido de hidrógeno, preferentemente en forma de una disolución acuosa con un contenido de un 35 a un 70 % en peso de peróxido de wolframio. La reacción con peróxido de hidrógeno se efectúa en presencia de un molibdato o de un wolframato, que actúa como catalizador para el blanqueo con peróxido de hidrógeno. Según la invención, los conceptos molibdato y wolframato comprenden tanto molibdatos y wolframatos de un núcleo, como MoO_4^{2-} o WO_4^{2-} , como también molibdatos y wolframatos polinucleares, como $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ o $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$, y molibdatos y wolframatos polinucleares que contienen heteroátomos, como $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ o $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. En el caso de empleo de molibdato como catalizador, el molibdato se emplea en una cantidad de 10 a 2000 ppm, preferentemente 100 a 1500 ppm, y de modo especialmente preferente 200 a 600 ppm de molibdeno, referido a la masa de celulosa anhidra. En el caso de empleo de wolframato como catalizador, el wolframato se emplea en una cantidad de 200 a 10000 ppm, preferentemente de 500 a 5000 ppm, y de modo especialmente preferente de 1500 a 3000 ppm de wolframio, referido a la masa de celulosa anhidra.

El molibdato o wolframato empleado como catalizador se puede añadir a la mezcla obtenida en el primer paso antes o después del peróxido de hidrógeno, o paralelamente al peróxido de hidrógeno. Alternativamente, el molibdato o wolframato se pueden añadir también ya en el primer paso de la etapa de blanqueo, antes o después del dióxido de cloro, o paralelamente al dióxido de cloro. En una forma de realización preferente, el molibdato o wolframato y el peróxido de hidrógeno se añaden en el segundo paso simultáneamente, pero por separado, en forma de dos disoluciones acuosas.

55 En el segundo paso de la etapa de blanqueo del procedimiento según la invención, la reacción de celulosa con peróxido de hidrógeno se efectúa a una temperatura de 50 a 150°C, preferentemente de 60 a 120°C, y de modo especialmente preferente de 70 a 90°C. El primer y el segundo paso de la etapa de blanqueo se llevan a cabo preferentemente a la misma temperatura. La reacción de celulosa con peróxido de hidrógeno se efectúa en el segundo paso preferentemente durante un tiempo de 60 a 180 minutos, de modo especialmente preferente 90 a 120 minutos. Temperatura de reacción, tiempo de reacción y la cantidad de molibdato o wolframato empleado como catalizador se seleccionan preferentemente de modo que, en el segundo paso, se hace reaccionar más de un 90 %,

preferentemente más de un 95 %, y de modo especialmente preferente más de un 99 % de peróxido de hidrógeno empleado.

5 En el segundo paso de la etapa de blanqueo del procedimiento según la invención, la reacción de celulosa con peróxido de hidrógeno se lleva a cabo en el mismo intervalo de pH que la reacción con dióxido de cloro en el primer paso. En caso necesario, para el ajuste del valor de pH se añade de nuevo ácido. Sin embargo, por regla general no es necesario un ajuste ulterior del valor de pH tras el primer paso.

La etapa de blanqueo del procedimiento según la invención se puede llevar a cabo en los dispositivos para la deslignificación y el blanqueo de celulosa con dióxido de cloro o peróxido de hidrógeno conocidos por el estado de la técnica.

10 De modo preferente, la etapa de blanqueo se lleva a cabo continuamente en un dispositivo constituido por un tubo ascendente y una torre de blanqueo, en el que el extremo superior del tubo ascendente está unido al extremo superior de la torre de blanqueo. La mezcla acuosa, que contiene un 3 a un 30 % en peso de celulosa, se alimenta en este caso al tubo ascendente en el extremo inferior. Se añade dióxido de cloro a la mezcla en la zona inferior del tubo ascendente, y la mezcla atraviesa el tubo ascendente en sentido ascensional en el intervalo de 5 a 30 minutos tras adición de dióxido de cloro, de modo que el primer paso de la etapa de blanqueo se efectúa en el tubo ascendente. La mezcla resultante se extrae superiormente del tubo ascendente y se alimenta superiormente a la torre de blanqueo. El peróxido de hidrógeno se añade a la mezcla en una zona superior del tubo ascendente, o superiormente en la torre de blanqueo y, tras adición de peróxido de hidrógeno, la mezcla recorre la torre de blanqueo en circulación descendente en el intervalo de 60 a 180 minutos, de modo que el segundo paso de la etapa de blanqueo se efectúa en la torre de blanqueo. En esta forma de realización, la etapa de blanqueo del procedimiento según la invención se puede llevar a cabo en una torre de blanqueo típica para el blanqueo de celulosa, con un mínimo de adaptaciones del dispositivo, de modo que una instalación existente para el blanqueo de celulosa se puede reajustar con gasto reducido para la puesta en práctica del procedimiento según la invención.

25 En una forma de realización preferente, el procedimiento según la invención comprende, adicionalmente a la etapa de blanqueo, una extracción de celulosa con una disolución acuosa alcalina y una etapa de blanqueo adicional subsiguiente, que sigue a la etapa de blanqueo, en la que, en un primer paso, se hace reaccionar la celulosa en una mezcla acuosa que contiene un 3 a un 30 % en peso de celulosa, con un 0,04 a un 0,4 % en peso de dióxido de cloro, referido a la masa de celulosa anhidra empleada, a una temperatura de 50 a 150°C y un pH en el intervalo de 2 a 7, hasta que se ha transformado al menos un 90 % de dióxido de cloro empleado, y la mezcla obtenida en el primer paso se hace reaccionar ulteriormente, sin separación de componentes de la mezcla, en un segundo paso con un 0,1 a un 5 % en peso de peróxido de hidrógeno, referido a la masa de celulosa anhidra empleada, a una temperatura de 50 a 150°C y un pH en el intervalo de 10 a 12,5.

35 En esta forma de realización preferente, la extracción de la celulosa con una disolución acuosa alcalina se puede llevar a cabo del mismo modo que la extracción alcalina empleada en las secuencias de blanqueo ECF conocidas a continuación de una etapa de blanqueo D₀. La extracción se efectúa preferentemente bajo adición de oxígeno como etapa E_O, bajo adición de peróxido de hidrógeno como etapa E_P, o bajo adición tanto de oxígeno, como también de peróxido de hidrógeno como etapa E_{OP}. Entre la etapa de blanqueo según la invención y la extracción de celulosa con una disolución acuosa alcalina, así como entre la extracción de celulosa con una disolución acuosa alcalina y la etapa de blanqueo adicional, se lleva a cabo preferentemente un lavado de celulosa para reducir el consumo en álcali en la extracción y el consumo en ácido en la etapa de blanqueo adicional, y para eliminar compuestos disociados en la etapa de blanqueo y en la extracción de celulosa.

45 En la etapa de blanqueo adicional, en un primer paso se hace reaccionar la celulosa en una mezcla acuosa varias veces con dióxido de cloro a un valor de pH en el intervalo de 2 a 7, hasta que se ha transformado más de un 90 %, preferentemente más de un 95 %, y de modo especialmente preferente más de un 99 % de dióxido de cloro. Del modo más preferente, el dióxido de cloro se hace reaccionar completamente en el primer paso. A continuación del primer paso, la mezcla obtenida en el primer paso se hace reaccionar entonces, sin separación de componentes de la mezcla, con peróxido de hidrógeno a un pH en el intervalo de 10 a 12,5 en un segundo paso.

50 En el primer paso de la etapa de blanqueo adicional se efectúa la reacción de celulosa con dióxido de cloro en una densidad de sustancias en el intervalo de un 3 a un 30 %, es decir, la reacción se efectúa en una mezcla acuosa con un contenido de un 3 a un 30 % en peso de celulosa, calculado como celulosa anhidra, referido a la masa total de mezcla acuosa. La densidad de sustancias se sitúa preferentemente en el intervalo de un 5 a un 20 %, y de modo especialmente preferente en el intervalo de un 8 a un 15 %. En este caso se emplea dióxido de cloro en una cantidad de un 0,04 a un 0,4 % en peso de dióxido de cloro, preferentemente de un 0,08 a un 0,2 % en peso de dióxido de cloro, referido a la masa de celulosa anhidra empleada.

- 5 En el primer paso de la etapa de blanqueo adicional se efectúa la reacción de celulosa con dióxido de cloro a una temperatura de 50 a 150°C, preferentemente de 60 a 120°C, y de modo especialmente preferente de 70 a 90°C. La reacción se efectúa a un valor de pH de mezcla acuosa en el intervalo de 2 a 7, preferentemente 3 a 6, y de modo especialmente preferente 4 a 6. El valor de pH de la mezcla acuosa se ajusta preferentemente mediante adición de un ácido inorgánico, de modo especialmente preferente mediante adición de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. El tiempo de reacción necesario para la reacción de dióxido de cloro depende de la temperatura de reacción y de la concentración de dióxido de cloro, y asciende preferentemente a 5 hasta 30 minutos, y de modo especialmente preferente a 10 hasta 20 minutos.
- 10 En el segundo paso de la etapa de blanqueo adicional se efectúa la reacción de celulosa con peróxido de hidrógeno a un pH en el intervalo de 10 a 12,5, preferentemente 11 a 12. El valor de pH de la mezcla acuosa se ajusta preferentemente a tal efecto mediante adición de una base inorgánica, de modo especialmente preferente mediante adición de hidróxido sódico, hidróxido de calcio o hidróxido de magnesio. Se emplea peróxido de hidrógeno en una cantidad de un 0,1 a un 5 % en peso, referido a la masa empleada de celulosa anhidra. Preferentemente se emplea un 0,2 a un 2 % en peso, y de modo especialmente preferente un 0,25 a un 1 % en peso de peróxido de hidrógeno.
- 15 Se añade peróxido de hidrógeno preferentemente en forma de una disolución acuosa con un contenido de un 35 a un 70 % en peso de peróxido de hidrógeno. En el caso de empleo de hidróxido de calcio o hidróxido de magnesio, la adición de peróxido de hidrógeno se efectúa preferentemente tras la adición de la base. En el caso de empleo de hidróxido sódico, el peróxido de hidrógeno se añade preferentemente al mismo tiempo que el hidróxido sódico, pero separado del mismo.
- 20 En el segundo paso de la etapa de blanqueo adicional se efectúa la reacción de celulosa con peróxido de hidrógeno a una temperatura de 50 a 150°C, preferentemente de 60 a 120°C, y de modo especialmente preferente de 70 a 90°C. El primer y el segundo paso de la etapa de blanqueo se llevan a cabo preferentemente a la misma temperatura. La reacción de celulosa con peróxido de hidrógeno se efectúa en el segundo paso preferentemente durante un tiempo de 60 a 180 minutos, de modo especialmente preferente de 90 a 120 minutos.
- 25 La etapa de blanqueo adicional se lleva a cabo preferentemente del mismo modo que se describe anteriormente para la etapa de blanqueo, en un dispositivo constituido por un tubo ascendente y una torre de blanqueo.
- 30 Frente al blanqueo ECF habitual, así como a la secuencia de etapas de blanqueo empleadas en el documento US 6,048,437, con las etapas finales D₁-P, la forma de realización preferente con la etapa de blanqueo adicional según la invención tiene la ventaja de ahorrar una etapa de blanqueo y un lavado. En la forma de realización preferente con lavados antes y después de la extracción alcalina, para la forma de realización con la etapa de blanqueo adicional según la invención resulta la secuencia de blanqueo D/P_{cat}-E-D/P, representando D/P la etapa de blanqueo adicional según la invención, o bien para las formas de realización de la extracción alcalina con adición de oxígeno y/o peróxido de oxígeno resultan las secuencias de blanqueo D/P_{cat}-E_O-D/P, D/P_{cat}-E_P-D/P y D/P_{cat}-E_{OP}-D/P.
- 35 En el procedimiento según la invención, preferentemente antes de la etapa de blanqueo según la invención D/P_{cat}, se lleva a cabo una deslignificación de celulosa en la etapa O con oxígeno bajo condiciones alcalinas, de modo especialmente preferente bajo presión. A tal efecto se pueden emplear todos los procedimientos para la deslignificación de celulosa con oxígeno conocidos por el estado de la técnica. Para la forma de realización preferente con la etapa de blanqueo adicional según la invención resultan entonces las secuencias de blanqueo según la invención O-D/P_{cat}-E-D/P, O-D/P_{cat}-E_O-D/P, O-D/P_{cat}-E_P-D/P y O-D/P_{cat}-E_{OP}-D/P.
- 40 En otra forma de realización preferente, el procedimiento según la invención comprende adicionalmente una recuperación de molibdato o wolframato correspondientemente a la enseñanza del documento WO 2009/133053. En esta forma de realización, a partir de la mezcla resultante en el segundo paso de la etapa de blanqueo D/P_{cat} se separa una disolución acuosa que contiene molibdato o wolframato, y a partir de ésta disolución se separa molibdato o wolframato con los pasos puesta en contacto de la disolución con un material soporte insoluble en agua,
- 45 cationizado inorgánico a un valor de pH en el intervalo entre 2 y 6, bajo obtención de un material soporte cargado con molibdato o wolframato, y una disolución acuosa empobrecida en molibdato o wolframato, separación del material soporte cargado con molibdato o wolframato de la disolución acuosa empobrecida en molibdato o wolframato, puesta en contacto del material soporte cargado con molibdato o wolframato con una disolución acuosa a un valor de pH en el intervalo entre 6 y 14 bajo obtención de un material soporte empobrecido en molibdato o wolframato y una disolución acuosa cargada con molibdato o wolframato, y separación del material soporte empobrecido en molibdato o wolframato de la disolución acuosa cargada con molibdato o wolframato. La disolución acuosa separada en el último paso, cargada con molibdato o wolframato, se devuelve entonces al segundo paso de la etapa de blanqueo.
- 50 Como material soporte cationizado inorgánico se emplea preferentemente un silicato estratificado cationizado, de modo especialmente preferente una bentonita sometida a intercambio iónico con una sal amónica cuaternaria.
- 55

Además, para la recuperación de molibdato o wolframato se pueden emplear todas las formas de realización preferentes descritas en WO 2009/133053 para los pasos de recuperación.

5 En el procedimiento según la invención, en la etapa de blanqueo según la invención D/P_{cat}, y/o en la etapa de blanqueo adicional según la invención D/P, se puede emplear adicionalmente un complejante junto con el peróxido de hidrógeno. A tal efecto se pueden emplear todos los complejantes conocidos para la reducción de la descomposición de peróxido de hidrógeno en un blanqueo de celulosa. Como complejantes se emplean preferentemente ácidos aminocarboxílicos o ácidos aminofosfónicos, como por ejemplo ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido N-hidroxietil-N,N',N'-triacético, ácido ciclohexanodiaminotetraacético, ácido aminotrimetilenfosfonico, ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico, ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico, ácido propilendiaminotetrametilenfosfónico o ácido dipropilendiaminopentametilenfosfónico, así como sus sales. Complejantes especialmente preferentes son EDTA y DTPA, así como sus sales sódicas. Los complejantes se emplean preferentemente en una cantidad de un 0,05 a un 1 % en peso, referido a la masa de celulosa anhidra empleada.

Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento reivindicado, pero sin limitar el objeto de la invención.

15 Ejemplos

Métodos:

El índice Kappa de celulosa se determinó según TAPPI estándar T 236 om 99. El grado de blancura de celulosa se determinó según PAPTAC estándar E.1. La determinación de la pérdida de grado de blancura mediante envejecimiento térmico y el índice post-color se efectuaron con los métodos TAPPI UM 200 y TAPPI T 260. La viscosidad de la celulosa se determinó según TAPPI estándar T 236 om 99.

Todos los ensayos se llevaron a cabo con celulosas Kraft de eucalipto, que se deslignificaron con oxígeno bajo condiciones alcalinas. El índice Kappa y el grado de blancura de las celulosas empleadas se indican en la tabla 1.

25 Las etapas de blanqueo se llevaron a cabo respectivamente a una densidad de sustancia de un 10 %, mezclándose celulosa con la cantidad correspondiente de agua y las cantidades de blanqueadores químicos indicadas en los ejemplos, y manteniéndose la temperatura indicada en el ejemplo en una bolsa de material sintético en un baño de agua termostatzado. Por el contrario, la extracción alcalina apoyada por oxígeno E_{OP} en los ejemplos 25 y 26 se llevó a cabo en un autoclave rotatorio a una presión de oxígeno de 3 bar. Las cantidades indicadas de blanqueadores químicos se refieren a la masa de celulosa anhidra, empleada en la secuencia de blanqueo. Para el blanqueo con peróxido de hidrógeno catalizado se empleó como catalizador molibdato sólico en forma de una disolución acuosa.

Los lavados entre las etapas de blanqueo se efectuaron respectivamente mediante adición de agua desalinizada hasta una densidad de sustancia de un 2 %, agitación intensiva de la suspensión obtenida, y separación de la celulosa de esta suspensión mediante filtración en vacío y centrifugado.

Tabla 1

Índice Kappa y grado de blancura de las celulosas empleadas			
Celulosa	Empleada en los ensayos	Índice Kappa	Grado de blancura en % ISO
A	1 - 6	10,0	50,1
B	7 - 15	10,5	56,9
C	16, 17	10,3	56,6
D	18 - 21	10,3	52,3

Índice Kappa y grado de blancura de las celulosas empleadas			
Celulosa	Empleada en los ensayos	Índice Kappa	Grado de blancura en % ISO
E	22 - 25	10,3	55,1
F	26, 27	12,9	47,9

Comparación de etapas de blanqueo:

5 En los ejemplos 1 a 5 se blanqueó celulosa A con las cantidades de productos químicos indicadas en la tabla 2, en las condiciones indicadas en la tabla. La tabla 2 muestra además el índice Kappa y el grado de blancura de celulosa tras el blanqueo.

Según la invención, en el ejemplo 1 se añadieron primeramente únicamente dióxido de cloro y ácido sulfúrico, y solo después de 15 minutos se añadieron peróxido de hidrógeno y molibdato sódico. En el momento de la adición de peróxido de hidrógeno se había transformado todo el dióxido de cloro. Al final de la etapa de blanqueo se pudo identificar aún un 34 % del peróxido de hidrógeno empleado.

10 En el ejemplo 2 (no según la invención) se añadieron simultáneamente, de modo correspondiente a la enseñanza del documento US 6,048,437, dióxido de cloro, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y molibdato sódico. Al final de la etapa de blanqueo se pudo identificar aún un 11 % del peróxido de hidrógeno empleado.

15 En el ejemplo 3 (no según la invención) se alteró el orden de adición de dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno frente a la etapa de blanqueo según la invención, es decir, en primer lugar se añadieron ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y molibdato sódico, y solo después de 120 minutos se añadió dióxido de cloro. Al final de la etapa de blanqueo, el peróxido de hidrógeno empleado había reaccionado completamente.

En los ejemplos 4 y 5 (no según la invención) se blanqueó sin dióxido de cloro, o bien sin peróxido de hidrógeno, y en el ejemplo 6 (no según la invención) se añadió solo ácido sulfúrico y no se añadió agente de blanqueo.

20 En comparación con el ejemplo 2, el ejemplo 1 muestra que, con el blanqueo de una etapa D/P_{cat} se consigue una deslignificación y un blanqueo tan intensos como con el blanqueo DP_{cat} conocido por el documento US 6,048,437. Esto es sorprendente e imprevisible por el estado de la técnica del documento US 6,048,437, ya que en el estado de la técnica se enseña un efecto sinérgico de la acción simultánea de dióxido de cloro, peróxido de hidrógeno y molibdato, que debe conducir a una blanqueo más fuerte frente al blanqueo separado con dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno. El ejemplo 3 muestra que, en el procedimiento según la invención, lo esencial para la eficacia del blanqueo es el orden de adición de dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno, lo que no era tampoco
25 previsible a partir de los datos de ensayo del documento US 6,048,437.

Tabla 2

Blanqueo de dos etapas de celulosa A con una secuencia de blanqueo de O												
Ensayo	Etapa	Productos químicos en % en peso				Factor Kappa	Tiempo en min	Temperatura en °C	pH		Índice Zahl	Grado de blancura en % ISO
		H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂	Mo	ClO ₂				Comienzo	Final		
1	D/ P _{cat}	0,3			0,76	0,20	15	90				
			1,0	0,05			120			3,1	1,6	73,4
2*	DP _{cat}	0,3	1,0	0,05	0,76	0,20	135	90		2,9	1,7	73,1
3*	P _{cat} / D	0,3	1,0	0,05			120	90				
					0,76	0,20	15			3,0	1,7	71,9
4*	P _{cat}	0,6	1,0	0,05			135	90	3,1	3,9	3,4	56,2
5*	D				0,76	0,20	135	90		2,9	3,1	65,9
6*		0,8					135	90	2,8	3,0	6,4	52,6
*No según la invención												

Blanqueo en tres etapas con etapa de blanqueo y etapa E_p:

5 En los ejemplos 7 a 14 se blanqueó celulosa B con las cantidades de productos químicos indicadas en la tabla 3, en las condiciones indicadas en la tabla. Las propiedades de la celulosa obtenida de este modo se reúnen en la tabla 4.

10 En comparación con los ejemplos 9 a 12, que se llevaron a cabo con cantidades comparables de agentes de blanqueo, el ejemplo 7 muestra que la deslignificación, inesperadamente elevada frente al estado de la técnica, y el blanqueo, se consiguen también en combinación con una etapa de extracción alcalina E_p subsiguiente. Además, los ejemplos muestran también que, en la etapa de blanqueo según la invención, la degradación oxidativa de celulosa es especialmente reducida, identificable en la alta viscosidad de la celulosa blanqueada, es decir, la etapa de blanqueo según la invención es especialmente cuidadosa con las fibras y, por lo tanto, proporciona una celulosa con la que se pueden producir papeles más resistentes al desgarro. Además, con la etapa de blanqueo según la invención se consigue una mejora de la estabilidad frente al amarilleamiento de la celulosa, identificable en el menor índice post-color (índice PC) tras envejecimiento térmico.

15 En comparación con el ejemplo 13 no según la invención, el ejemplo 14 muestra que, con la etapa de blanqueo según la invención, se requieren sensiblemente menos blanqueadores químicos que en el caso de un blanqueo solo con dióxido de cloro para obtener el mismo grado de deslignificación, es decir, el mismo índice Kappa, y que la cantidad requerida de dióxido de cloro se puede reducir en un 70 %, lo que conduce a una reducción correspondiente de la formación de compuestos orgánicos de cloro no deseados.

20

ES 2 638 318 T3

Tabla 3

Blanqueo en tres etapas de celulosa B con una secuencia de blanqueo de O-E _P											
Ensayo	Etapa	Productos químicos en % en peso					Factor Kappa	Tiempo en min	Temperatura en °C	pH	
		H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ O ₂	Mo	ClO ₂				Comienzo	Final
7	D/P _{cat}	0,85				0,60	0,15	15	90		
				0,5	0,05			105			2,6
	E _P		1,2	0,4				60	80	12,0	10,9
8*	DP _{cat}	0,85		0,5	0,05	0,60	0,15	120	90		2,9
	E _P		1,2	0,4				60	80	12,0	10,9
9*	P _{cat} /D	0,85		0,5	0,05			105	90		
						0,60	0,15	15			2,8
	E _P		1,2	0,4				60	80	11,9	10,9
10*	P _{cat} /D	0,85		0,5	0,05			15	90		
						0,60	0,15	105			2,9
	E _P		1,2	0,4				60	80	12,0	10,8
11*	D	0,85				0,60	0,15	120	90		2,4
	E _P		1,2	0,4				60	80	10,7	10,7
12*	P _{cat}	1,0		0,5	0,05			120	90		3,0
	E _P		1,2	0,4				60	80	12,0	10,9
13*	D	0,75				1,0	0,25	120	90		2,5
	E _P		1,2	0,4				60	80	11,9	10,9
14	D/P _{cat}	0,3				0,30	0,075	15	90		
				0,5	0,05			105			3,7

ES 2 638 318 T3

Blanqueo en tres etapas de celulosa B con una secuencia de blanqueo de O-E _P											
Ensayo	Etapa	Productos químicos en % en peso					Factor Kappa	Tiempo en min	Temperatura en °C	pH	
		H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ O ₂	Mo	ClO ₂				Comienzo	Final
	E _P		1,2	0,4				60	80	12,1	11,0
*No según la invención											

Tabla 4

Blanqueo en tres etapas de celulosa B con una secuencia de blanqueo de O-E _P										
Ensayo	Secuencia	Índice Kappa	Grado de blancura en % ISO	Viscosidad en mPa*s	Envejecimiento térmico en húmedo		Envejecimiento térmico en seco			
					Modificación de grado de blancura en puntos de porcentaje	Índice PC	Modificación de grado de blancura en puntos de porcentaje	Índice PC	Índice PC	
7	D/P _{cat} -E _P	1,4	84,5	22,7	-1,9	0,41	-2,1		0,46	
8*	DP _{cat} -E _P	1,6	83,6	19,9	-1,8	0,42	-2,1		0,49	
9*	P _{cat} /D-E _P	1,5	82,5	22,1	-2,1	0,53	-2,3		0,59	
10*	P _{cat} /D-E _P	1,7	81,9	20,7	-2,0	0,53	-1,9		0,50	
11*	D-E _P	2,7	82,7	21,7	-2,5	0,64	-2,2		0,55	
12*	P _{cat} -E _P	3,2	71,9	21,4	-1,7	0,83	-1,9		0,94	
13*	D-E _P	2,2	84,9	19,3	-2,3	0,49	-2,5		0,54	
14	D/P _{cat} -E _P	2,2	82,7	21,2	-2,7	0,69	-1,7		0,42	
*No según la invención										

Secuencia de cinco etapas de blanqueo de O-E_P-D-P:

En los ejemplos 15 y 16 se blanqueó celulosa C y en los ejemplos 17 a 20 se blanqueó celulosa E con las cantidades de productos químicos indicadas en la tabla 5, en las condiciones indicadas en la tabla. Las propiedades de la celulosa obtenida de este modo se reúnen en la tabla 6.

5 Los ejemplos 15 (según la invención) y 16 (no según la invención), así como 17 (según la invención) y 18 (no según la invención), muestran que, con una secuencia de blanqueo completa constituida por la etapa de blanqueo D/P_{cat} según la invención y la subsiguiente etapa E_P-D-P correspondiente al estado de la técnica, correspondientemente al estado de la técnica, con una menor cantidad de dióxido de cloro que en el caso de un blanqueo solo con dióxido de cloro en una secuencia D₀-E_P-D₁-P, se puede obtener el mismo grado de blanqueo de más de un 89,5 % con un empleo más reducido de dióxido de cloro y, en este caso, simultáneamente se obtiene una celulosa con estabilidad frente al amarilleamiento claramente mejorada, identificable en el menor índice post-color.

10 Los ejemplos 19 y 20 muestran que, con la etapa de blanqueo según la invención, se puede obtener el mismo grado de blanqueo también con un blanqueo a menores temperaturas, y con ellas consumo de energía reducido, si se aumenta la cantidad de molibdato.

Tabla 5

Blanqueo en cinco etapas de celulosa C con una secuencia de blanqueo de O-E _P -D-P											
Ensayo	Etapa	Productos químicos en % en peso					Factor Kappa	Tiempo en min	Temperatura en °C	pH	
		H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ O ₂	Mo	ClO ₂				Comienzo	Final
15	D/P _{cat}	0,2				0,29	0,075	15	90		
		0,05		0,5	0,05			105			2,6
	E _P		1,2	0,4				60	80	12,0	10,9
	D					0,11		120	85		4,9
	P		0,7	0,5				90	85	11,8	10,8
16*	D	0,5				0,59	0,15	120	90		2,9
			1,2	0,4				60	80	12,0	10,9
	D					0,08		120	85		5,1
	P		0,77	0,5				90	85	11,8	10,9
17	D/P _{cat}	0,4				0,57	0,15	15	90		
				0,5	0,05			105			3,0
	E _P		1,2	0,4				60	80	11,9	10,8
	D	0,15				0,23		120	80		4,1

ES 2 638 318 T3

Blanqueo en cinco etapas de celulosa C con una secuencia de blanqueo de O-E _p -D-P											
Ensayo	Etapas	Productos químicos en % en peso					Factor Kappa	Tiempo en min	Temperatura en °C	pH	
		H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ O ₂	Mo	ClO ₂				Comienzo	Final
	P		0,6	0,4				60	80	11,6	10,6
18*	D	0,4				0,78	0,20	120	90		2,8
	E _p		1,2	0,4				60	80	12,1	10,9
	D	0,15				0,23		120	80		4,5
	P		0,6	0,4				60	80	11,6	10,6
19	D/P _{cat}	0,4				0,57	0,15	15	80		
				0,5	0,10			105			3,2
	E _p		1,2	0,4				60	80	12,0	11,0
	D	0,15				0,23		120	80		4,1
	P		0,6	0,4				60	80	11,5	10,6
20	D/P _{cat}	0,4				0,57	0,15	15	70		
				0,5	0,15			105			3,2
	E _p		1,2	0,4				60	80	12,0	10,8
	D	0,15				0,23		120	80		4,1
	P		0,6	0,4				60	80	11,5	10,6

*No según la invención

ES 2 638 318 T3

Tabla 6

Blanqueo en cinco etapas de celulosa C con una secuencia blanqueo de O-E _p -D-P							
Ensayo	Etapas	Índice Kappa	Grado de blancura en % ISO	Envejecimiento térmico en húmedo		Envejecimiento térmico en seco	
				Modificación de grado de blancura en puntos de porcentaje	Índice PC	Modificación de grado de blancura en puntos de porcentaje	Índice PC
15	D/P _{cat}						
	E _p	2,2					
	D						
	P		89,8	-2,1	0,28	-1,7	0,22
16*	D						
	E _p	2,9					
	D						
	P		89,9	-3,7	0,54	-2,6	0,36
17	D/P _{cat}						
	E _p	2,0					
	D						
	P		89,9	-1,4	0,18	-1,8	0,24
18*	D						
	E _p	2,2					
	D						
	P		89,7	-1,5	0,20	-1,8	0,24
19	D/P _{cat}						
	E _p	2,6					

ES 2 638 318 T3

Blanqueo en cinco etapas de celulosa C con una secuencia blanqueo de O-E _p -D-P									
Ensayo	Etapas	Índice Kappa	Grado de blancura en % ISO			Envejecimiento térmico en húmedo		Envejecimiento térmico en seco	
						Modificación de grado de blancura en puntos de porcentaje	Índice PC	Modificación de grado de blancura en puntos de porcentaje	Índice PC
	D								
	P		89,7			-1,6	0,21	-2,2	0,30
20	D/P _{cat}								
	E _p	2,9							
	D								
	P		89,6			-2,1	0,29	-2,4	0,34
*No según la invención									

Secuencia de cuatro etapas de etapa de blanqueo de O-E_p-D/P:

5 En los ejemplos 21 a 24 se blanqueó celulosa E con las cantidades de productos químicos indicadas en la tabla 7, en las condiciones indicadas en la tabla, bajo empleo de la etapa de blanqueo adicional según la invención. Las propiedades de la celulosa obtenida de este modo se reúnen en la tabla 8.

10 En comparación con los ejemplos 22 a 24 no según la invención, el ejemplo 21 muestra que las ventajas de la etapa de blanqueo según la invención, mostradas en los anteriores ejemplos, se consiguen también si en una secuencia de blanqueo completa, en lugar de las etapas de blanqueo D-P empleadas habitualmente, con lavado intermedio, se emplea una etapa de blanqueo D/P adicional según la invención sin lavado entre el blanqueo con dióxido de cloro en medio ácido y con peróxido de hidrógeno en medio alcalino.

Tabla 7

Blanqueo en cuatro etapas de celulosa E con una secuencia de blanqueo de O-E _p -D/P											
Ensayo	Etapas	Productos químicos en % en peso					Factor Kappa	Tiempo en min	Temperatura en °C	pH	
		H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ O ₂	Mo	ClO ₂				Comienzo	Final
21	D/P _{cat}	0,5				0,59	0,15	15	90		3,0
				0,5	0,05			105	90		3,0

ES 2 638 318 T3

Blanqueo en cuatro etapas de celulosa E con una secuencia de blanqueo de O-E _P -D/P											
Ensayo	Etapa	Productos químicos en % en peso					Factor Kappa	Tiempo en min	Temperatura en °C	pH	
		H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ O ₂	Mo	ClO ₂				Comienzo	Final
	E _P		1,1	0,5				60	85	11,7	10,6
	D/P	0,1				0,08		10	85		5,5
			0,7	0,5				90	85	11,3	10,7
22*	DP _{cat}	0,5		0,5	0,05	0,59	0,15	120	90		3,1
	E _P		1,1	0,5				60	85	11,7	10,6
	D/P	0,1				0,08		10	85		5,5
			0,7	0,5				90	85		10,6
23*	P _{cat} /D	0,6		0,5	0,05			105	90	3,5	
						0,59	0,15	15	90		3,0
	E _P		1,1	0,5				60	85	11,6	10,5
	D/P	0,1				0,08		10	85		5,7
			0,7	0,5				90	85		10,6
24*	D	0,5				0,78	0,25	120	90		3,0
	E _P		1,1	0,5				60	85	11,6	10,4
	D/P	0,1				0,08		10	85		5,5
			0,7	0,5				90	85		10,6

*No según la invención

Tabla 8

Blanqueo en cuatro etapas de celulosa E con una secuencia de blanqueo de O-E _P -D/P					
Ensayo	Grado de blancura en % ISO	Envejecimiento térmico en húmedo		Envejecimiento térmico en seco	
		Modificación de grado de blancura en puntos de porcentaje	Índice PC	Modificación de grado de blancura en puntos de porcentaje	Índice PC
21	90,1	-1,7	0,22	-1,7	0,22
22*	89,7	-1,8	0,24	-2,3	0,31
23*	88,9	-3,4	0,53	-3,0	0,46
24*	90,2	-4,3	0,63	-2,4	0,32

*No según la invención

Secuencia de blanqueo O-D/P_{cat}-E_{OP}-D/P:

5 En los ejemplos 25 y 26 se blanqueó celulosa F con las cantidades de productos químicos indicadas en la tabla 9, en las condiciones indicadas en la tabla, bajo empleo de la etapa de blanqueo adicional según la invención. Las propiedades de la celulosa obtenida de este modo se reúnen en la tabla 10.

10 El ejemplo 25 muestra que, con la etapa de blanqueo según la invención y la etapa de blanqueo adicional según la invención, frente a la secuencia de blanqueo ECF O-D₀-E_{OP}-D₁-P empleada con mayor frecuencia, con una cantidad de dióxido de cloro reducida en un 38 % y en el caso de ahorro de una etapa de blanqueo, es decir, menor gasto en instalaciones, se obtiene una celulosa que presenta prácticamente el mismo grado de blanqueo, pero de modo adicional es claramente más estable frente al amarilleamiento y está menos deteriorada por oxidación.

Tabla 9

Blanqueo de celulosa F con una etapa E _{OP}											
Ensayo	Etapa	Productos químicos en % en peso					Factor Kappa	Tiempo en min	Temperatura en °C	pH	
		H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ O ₂	Mo	C10 ₂				Comienzo	Final
25	D/P _{cat}	0,3				0,61	0,125	15	90		3,2
				0,5	0,05			105	90		3,5
	E _{OP}		1,0	0,35				90	85		10,4

ES 2 638 318 T3

Blanqueo de celulosa F con una etapa E _{OP}											
Ensayo	Etapa	Productos químicos en % en peso					Factor Kappa	Tiempo en min	Temperatura en °C	pH	
		H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ O ₂	Mo	C10 ₂				Comienzo	Final
	D/P	0,2				0,19		10	85		4,5
			0,9	0,25				90	85	11,1	10,7
26*	D ₀	0,5				0,98	0,20	100	90		3,0
	E _{OP}		1,0	0,35				90	85		10,3
	D ₁	0,15				0,19		70	80		4,5
	P		0,4	0,25				70	80	11,4	10,2
*No según la invención											

Tabla 10

Blanqueo en cuatro etapas de celulosa F con una secuencia de blanqueo de O-E _{OP} -D/P										
Ensayo	Etapa	Índice Kappa	Grado de blancura en % ISO	Viscosidad en mPa*s	Envejecimiento térmico en húmedo		Envejecimiento térmico en seco			
					Modificación de grado de blancura en puntos de porcentaje	Índice PC	Modificación de grado de blancura en puntos de porcentaje	Índice PC	Índice PC	
25	D/P _{cat}									
	E _{OP}	2,7								
	D/P		89,5	26,0	-1,7		0,23	-1,7		0,23
26*	D ₀									
	E _{OP}	2,7								
	D ₁									

ES 2 638 318 T3

Blanqueo en cuatro etapas de celulosa F con una secuencia de blanqueo de O-E _{OP} -D/P								
Ensayo	Etapas	Índice Kappa	Grado de blancura en % ISO	Viscosidad en mPa*s	Envejecimiento térmico en húmedo		Envejecimiento térmico en seco	
					Modificación de grado de blancura en puntos de porcentaje	Índice PC	Modificación de grado de blancura en puntos de porcentaje	Índice PC
	P		89,7	20,1	-3,2	0,46	-2,9	0,41
*No según la invención								

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la deslignificación y el blanqueo de celulosa, que comprende una etapa de blanqueo, en la que
- 5 a) en un primer paso se hace reaccionar celulosa en una mezcla acuosa, que contiene un 3 a un 30 % en peso de celulosa, con dióxido de cloro en una cantidad correspondiente a un factor Kappa en el intervalo de 0,02 a 0,25, a una temperatura de 50 a 150°C y un pH en el intervalo de 2 a 7, hasta que se ha transformado más de un 90 % de dióxido de cloro, y
- 10 b) la mezcla obtenida en el primer paso se hace reaccionar ulteriormente sin separación de componentes de la mezcla, en un segundo paso, con un 0,1 a un 5 % en peso de peróxido de hidrógeno en presencia de un molibdato en una cantidad de 10 a 2000 ppm de molibdeno o de un wolframato en una cantidad de 200 a 10000 ppm de wolframio a una temperatura de 50 a 150°C, y un pH en el intervalo de 2 a 7, refiriéndose las cantidades respectivamente a la masa de celulosa anhidra empleada.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el primer y el segundo paso se llevan a cabo a una temperatura de 60 a 120°C, preferentemente 70 a 90°C.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la mezcla se hace reaccionar en el primer paso 5 a 30 minutos, preferentemente 10 a 20 minutos.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla se hace reaccionar en el primer paso hasta que el dióxido de cloro se ha transformado por completo.
- 20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla obtenida en el primer paso se hace reaccionar en el segundo paso 60 a 180 minutos, preferentemente 90 a 120 minutos con peróxido de hidrógeno.
- 25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa de blanqueo se lleva a cabo continuamente en un dispositivo constituido por un tubo ascendente y una torre de blanqueo, alimentándose la mezcla acuosa, que contiene un 3 a un 30 % en peso de celulosa, al tubo ascendente en el extremo inferior, añadiéndose el dióxido de cloro a la mezcla en la zona inferior del tubo ascendente, recorriendo la mezcla el tubo ascendente en circulación ascendente en el intervalo de 5 a 30 minutos en el primer paso tras adición de dióxido de cloro, extrayéndose superiormente del tubo ascendente la mezcla resultante, y alimentándose la misma superiormente a la torre de blanqueo, añadiéndose el peróxido de hidrógeno a la mezcla resultante en una zona superior del tubo ascendente o superiormente en la torre de blanqueo, y atravesando la mezcla la torre de blanqueo en circulación descendente en el segundo paso, tras adición de peróxido de hidrógeno, en el intervalo de 30 60 minutos a 180 minutos.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente una extracción de celulosa, que sigue a la etapa de blanqueo, con una disolución acuosa alcalina y una etapa de blanqueo adicional subsiguiente, en la que
- 35 a) en un primer paso se hace reaccionar la celulosa en una mezcla acuosa, que contiene un 3 a un 30 % en peso de celulosa, con un 0,04 a un 0,4 % en peso de dióxido de cloro, referido a la masa empleada de celulosa anhidra, a una temperatura de 50 a 150°C, y un pH en el intervalo de 2 a 7, hasta que ha reaccionado al menos un 90 % de dióxido de cloro empleado, y
- 40 b) la mezcla obtenida en el primer paso, sin separación de componentes de mezcla, se hace reaccionar en un segundo paso con un 0,1 a un 5 % en peso de peróxido de hidrógeno, referido a la masa empleada de celulosa anhidra, a una temperatura de 50 a 150°C, y un pH en el intervalo de 10 a 12,5.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que, en la etapa de blanqueo adicional, la mezcla obtenida en el primer paso se hace reaccionar en el segundo paso 60 a 180 minutos, preferentemente 90 a 120 minutos.
- 45 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, de la mezcla resultante en el primer paso de la etapa de blanqueo, se separa una disolución acuosa que contiene molibdato o wolframato, de esta disolución se separa molibdato o wolframato con los pasos

ES 2 638 318 T3

- 5
- a) puesta en contacto de la disolución con un material soporte insoluble en agua, cationizado inorgánico a un valor de pH en el intervalo entre 2 y 6, bajo obtención de un material soporte cargado con molibdato o wolframato, y una disolución acuosa empobrecida en molibdato o wolframato,
 - b) separación del material soporte cargado con molibdato o wolframato de la disolución acuosa empobrecida en molibdato o wolframato,
 - c) puesta en contacto del material soporte cargado con molibdato o wolframato con una disolución acuosa a un valor de pH en el intervalo entre 6 y 14 bajo obtención de un material soporte empobrecido en molibdato o wolframato y una disolución acuosa cargada con molibdato o wolframato, y
 - 10 d) separación del material soporte empobrecido en molibdato o wolframato de la disolución acuosa cargada con molibdato o wolframato,

y la disolución acuosa separada en el último paso, cargada con molibdato o wolframato, se devuelve a la etapa de blanqueo en el segundo paso.

- 15
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que como material soporte inorgánico cationizado se emplea un silicato estratificado cationizado, preferentemente una bentonita sometida a intercambio iónico con una sal amónica cuaternaria.