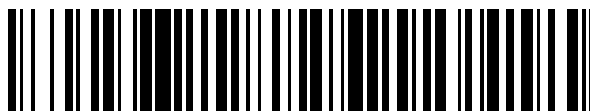


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 216**

51 Int. Cl.:

D21C 3/00 (2006.01)
D21C 3/02 (2006.01)
D21C 3/04 (2006.01)
D21C 3/22 (2006.01)
D21C 9/10 (2006.01)
D21C 11/08 (2006.01)
B27N 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2013** **PCT/EP2013/075193**
87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014** **WO14090609**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2013** **E 13805310 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018** **EP 2931968**

54 Título: **Uso de ditionito de sodio en el proceso de despulpado de celulosa**

30 Prioridad:

12.12.2012 EP 12196636

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.04.2019

73 Titular/es:

BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN (50.0%)

72 Inventor/es:

ERREN, STEFAN;
SCHÖNHABER, DIETER;
SCHACHTL, MARTIN;
FISCHER, STEFFEN y
BAEURICH, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 708 216 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

Uso de ditionito de sodio en el proceso de despulpado de celulosa

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de celulosa a partir de material que tiene lignocelulosa, mediante descomposición con sulfito o descomposición con sulfato, como se define en las reivindicaciones.

Los procedimientos para la obtención de celulosa (aquí y entre los expertos denominada también "pulpa") a partir de material que tiene lignocelulosa, como madera, son conocidos y descritos por ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4a edición, volumen 17, "Papier, Faserrohstoffe", pp. 531-576, editorial Chemie Weinheim, Nueva York (1979). Comúnmente, la celulosa es obtenida mediante procesos químicos de descomposición a partir de material que tiene lignocelulosa, por ejemplo madera. Tales procesos químicos de descomposición son por ejemplo la descomposición con sulfito o la así mismo conocida descomposición con sulfato, aplicados para este propósito. Por ejemplo en la literatura de Ullmann citada anteriormente se describen la descomposición con sulfito y la descomposición con sulfato.

Dicho de manera simple, en los dos procesos mencionados anteriormente, se trata como sigue el material que tiene lignocelulosa, para obtener celulosa.

En el proceso de sulfito (denominado aquí también "descomposición con sulfito") se trata material que tiene lignocelulosa, usualmente madera, en un medio ácido o neutro en presencia de sulfitos (sales del ácido sulfuroso H_2SO_3) con un ácido denominado licor de cocción, en el que usualmente se sulfona la lignina y se transforma en soluble en agua y con ello puede separarse de las fibras abandonando las pulpas.

El documento DE-C-912 169 describe la sobrecocción de virutas de madera de abeto rojo con lejía de sulfato. La lejía de sulfato puede contener ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). A las virutas de madera se añade la lejía de sulfato y se las somete a ebullición. Es decir que el ditionito de sodio está presente desde el principio en la lejía de cocción y es calentado con ésta.

El documento US-A-2012/0168102 se refiere al tratamiento previo de material de lignocelulosa mediante extracción con agua y subsiguiente impregnación con agentes oxidantes o reductores ("agente reductor"), antes de que el material de lignocelulosa así tratado sea alimentado a un "proceso de despulpado de Kraft", es decir descomposición con sulfato. Como "agente reductor, puede usarse un "ditionito (hidrosulfito) de metal alcalino".

Existen diversos tipos de proceso de descomposición con sulfito, que se diferencian entre otros por el valor de pH de su solución de cocción. Estos son por ejemplo:

a) la descomposición ácida con bisulfito, con dihidrogenosulfito de magnesio (a continuación también " $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ ") y dióxido de azufre, SO_2 así como agua como componente del licor de cocción,

b) la descomposición con bisulfito con $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, como componente del licor de cocción,

c) la descomposición con sulfito neutro, con sulfito de disodio (a continuación también " Na_2SO_3 ") y carbonato de sodio (a continuación también " Na_2CO_3 "), como componente del licor de cocción y

d) la descomposición con sulfito alcalino con Na_2SO_3 e hidróxido de sodio (a continuación también " NaOH ") así como agua como componente del licor de cocción.

Por regla general, en la descomposición ácida con bisulfito, como base se usa magnesio en forma de óxido de magnesio (MgO), el cual reacciona entonces hasta dihidrogenosulfito. En lugar del magnesio (Mg), en la descomposición ácida con bisulfito pueden usarse también calcio (Ca), sodio (Na) o amonio (NH_4^+), como base para la solución de cocción, el cual es usado entonces de manera análoga al magnesio como el correspondiente óxido o hidróxido. Así mismo, pueden usarse de manera análoga estos metales comúnmente, excepto calcio, también en la descomposición con bisulfito.

Hoy en el procedimiento de sulfito, el procedimiento ácido de bisulfito de magnesio es el más frecuentemente usado.

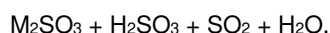
Para el procedimiento de sulfito, como material que tiene lignocelulosa entran en consideración por regla general maderas de coníferas, madera de abeto rojo, además madera de abeto y la madera de cicuta. Además son adecuados algunos tipos de madera de árboles de fronda como hayas, álamos y abedules. En el procedimiento de sulfito se prefiere la madera de abeto rojo.

Los diferentes tipos de procesos mencionados anteriormente del procedimiento de sulfito trabajan comúnmente en cada caso a presiones en el intervalo de 0,1 a 10 bar y en general a determinados intervalos de valor de pH. La

descomposición a) ácida con bisulfito comúnmente en un valor de pH en el intervalo de 2 a 3, la descomposición b) con bisulfito comúnmente en un valor de pH en el intervalo de 3 a 5, la descomposición c) con sulfito neutro comúnmente en un valor de pH en el intervalo de 6 a 9 y la descomposición d) con sulfito alcalino comúnmente en un valor de pH de 11.

5 De manera correspondiente al intervalo de pH, en el proceso de sulfito se diferencian las temperaturas de descomposición. De este modo, el intervalo de temperatura de la descomposición a) ácida con bisulfito está por regla general en 120 a 150°C, el de la descomposición b) con bisulfito está por regla general en 150 a 160°C y el de la descomposición c) con sulfito de sodio o también el de la descomposición d) con sulfito alcalino está por regla general en 160 a 180°C.

10 El licor de cocción del procedimiento de sulfito contiene usualmente el denominado dióxido de azufre libre (SO₂), que está presente como SO₂ y ácido sulfuroso (a continuación también "H₂SO₃") y SO₂ unido, que está unido a un catión (base). Por regla general el SO₂ libre y SO₂ unido son indicados como SO₂ total. El licor de cocción del procedimiento de sulfito se compone en general de la siguiente manera:



15 de ellos el H₂SO₃ y el SO₂ son asignados al SO₂ y el M₂SO₃ al SO₂ unido. M es aquí la denominada base en cada caso, por ejemplo magnesio.

La fracción de la base y del SO₂ en el licor de cocción es indicada al respecto en porcentaje en peso. así, por ejemplo un licor de cocción con un contenido total de SO₂ de 80 g de por litro contiene en total 8% de SO₂. La fracción de base es representada como su respectiva forma de óxido, como MgO, CaO, Na₂O.

20 La fabricación de un licor de cocción ocurre comúnmente mediante una absorción de SO₂ en agua y vehículo básico. La siguiente igualdad debería servir como ejemplo para el principio de fabricación del licor de cocción de la descomposición con bisulfito con magnesio como base (bisulfito de magnesio).



25 En el procedimiento de sulfato (también denominado como "descomposición de Kraft" o "descomposición de sulfato" entre los expertos) se obtiene celulosa comúnmente a partir de material que tiene lignocelulosa, por ejemplo de la madera de árboles o también de plantas anuales, por ejemplo cañas, cereales (paja), caña de azúcar (bagazo), maíz.

30 Comúnmente, en el procedimiento de sulfato se calientan astillas de madera del material que tiene lignocelulosa, por ejemplo madera o tallos vegetales desmenuzados, en recipientes a presión por varias horas, por ejemplo 3 a 6 horas, a presión elevada, por ejemplo en el intervalo de 7 a 10 bar, comúnmente en una mezcla de soda cáustica (NaOH acuoso), sulfuro de sodio (Na₂S), y sulfato de sodio (a continuación también "Na₂SO₄") y dado el caso carbonato de sodio (a continuación también "Na₂CO₃").

Con ello se forma la denominada "lejía negra" (lignina soluble en álcali), que mediante fijación es separada de la pulpa.

35 Con los denominados procedimientos de sulfito y sulfato se separa la celulosa de la lignina, aunque todavía es deseable elevar el rendimiento de pulpa y esto en particular con simultáneo bajo contenido de lignina de la pulpa.

Se sabe que por ejemplo en la descomposición de madera hasta pulpa existe una correlación entre el denominado "grado de descomposición", expresado por ejemplo mediante el "número Kappa", y el rendimiento de pulpa.

El número Kappa es una medida del contenido de lignina de la pulpa.

40 Un número Kappa muy bajo, por consiguiente contenido muy bajo de lignina en la pulpa, tiene correlación usualmente con un bajo rendimiento de pulpa. Es decir, usualmente en la descomposición en progreso no sólo se elimina la lignina más y más, sino que de manera creciente también se disuelven (componentes de) pulpa (predominantemente hemicelulosas) de la madera hacia el licor de cocción o lejía de cocción. De ello se tiene como resultado una cantidad más baja de pulpa aislada, respecto a la madera usada.

45 Una desventaja de la descomposición de pulpa de acuerdo con el procedimiento de sulfato es la aparición de sustancias de mal olor como los mercaptanos, en particular metilmercaptano.

La adición de ditionito de sodio (en lo sucesivo también "Na₂S₂O₄") en el proceso de fabricación de pulpa es conocida básicamente a partir de la siguiente literatura.

G. Jayme y G. Wörner describen una descomposición alcalina con sulfito de madera de abeto rojo a 170°C, 24

horas, en la que en 100 cm³ de la solución de descomposición estaban presentes 3 g de NaOH, 1,56 g de ditionito de sodio (Na₂S₂O₄) y 4,69 g de Na₂SO₃. (G. Jayme, G. Wörner, Papier, 6a entrega anual, cuaderno 11, pp. 220-222 (1952)). Allí se describen cantidades relativamente grandes de ditionito de sodio, referidas a la madera que va a ser tratada, indirectamente mediante la asignación de cantidades de las sustancias químicas así como la "relación de lejías" (p. 221, columna izquierda de la tabla numérica y el párrafo que le sigue).

Además Jayme y Wörner en Holz als Roh- und Werkstoff 10 (1952) 6, pp. 244-249, describen el uso de cantidades relativamente grandes de ditionito de sodio (Na₂S₂O₄) en una lejía de sulfato (65% de NaOH, 25% de Na₂S y 10% de Na₂CO₃) en la descomposición con sulfato de madera de abeto rojo. La cantidad de ditionito de sodio, referida a la madera que va a ser tratada es también aquí descrita de manera indirecta mediante la asignación de cantidades de sustancias químicas así como de la "relación de lejía" (p. 246, columna izquierda desde "Wirkung des Natriumhypodisulfits in Sulfat-Auflösungen" hasta la tabla 2). La "relación de lejías" allí descrita de 1:7,5 dice que en 1 parte en masa de madera se usaron 7,5 partes en masa de lejía de cocción.

Fue objetivo de la presente invención obtener un elevado rendimiento de pulpa con simultáneo contenido bajo de lignina en la pulpa en la descomposición de material que tiene lignocelulosa, en la que en particular en el procedimiento de sulfato debería reducirse la formación de emisiones de mal olor.

El objetivo fue logrado mediante adición de bajas cantidades de una sal del ácido ditionoso (este en lo sucesivo también "H₂S₂O₄") en la descomposición con sulfito o descomposición con sulfato y como se describe en el resto de las reivindicaciones.

La celulosa es conocida y es descrita por ejemplo en "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4a edición, volumen 17, "Papier, Faserrohstoffe", editorial Chemie Weinheim, Nueva York (1979) pp. 531-532 en capítulo 1.E El material que tiene lignocelulosa es aquí cualquier material, preferiblemente de la naturaleza, que contiene lignina y celulosa.

Los materiales que tienen lignocelulosa preferidos son maderas, incluyendo maderas desmenuzadas, como segmentos de madera de aserraderos.

Son maderas bien adecuadas las maderas de coníferas, preferiblemente abeto o pino o madera de hoja caduca como hayas.

Además, aquí bajo material que tiene lignocelulosa se entienden aun pastos y plantas anuales, por ejemplo paja, cañas, esparto, bambú y bagazo, en los que usualmente estos no se descomponen con el procedimiento de sulfito, sino preferiblemente con el procedimiento de descomposición alcalina o el procedimiento de sulfito neutro.

La descomposición con sulfito y la descomposición con sulfato para la obtención de celulosa son conocidas y son descritas en el comienzo y de manera más detallada en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4a edición, volumen 17, "Papier, Faserrohstoffe", editorial Chemie Weinheim, Nueva York (1979) pp. 535-549 en capítulo 1.4].

Las sales del ácido ditionoso (H₂S₂O₄) son aquí todas las sales metálicas o sales de amonio sustituido (NR₄⁺) o no sustituido (NH₄⁺) de este ácido.

Son sales bien adecuadas del ácido ditionoso las sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de los metales del grupo 12 del Sistema Periódico de Elementos, así como sales de amonio (NH₄⁺).

Las sales preferidas del ácido ditionoso son ditionito de sodio (Na₂S₂O₄), ditionito de potasio (K₂S₂O₄), ditionito de calcio (CaS₂O₄), ditionito de zinc (ZnS₂O₄), ditionito de amonio ((NH₄)₂S₂O₄).

Las sales del ácido ditionoso, incluyendo las preferidas anteriores, comprenden evidentemente también aquellos individuos que contienen agua de cristalización y/o aditivos, estos últimos por ejemplo para estabilizar.

Una sal bien adecuada del ácido ditionoso es el producto ditionito de sodio, de BASF SE que está en el mercado como Blankit® o Blankit®S.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuadas básicamente todas las variantes de descomposición con sulfito, como se describen al principio y en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4a edición, volumen 17, "Papier, Faserrohstoffe", S. 531-576, editorial Chemie Weinheim, Nueva York (1979).

La temperatura de descomposición en la descomposición con sulfito está usualmente en el intervalo de 100 a 160°C.

Una descomposición con sulfito bien adecuada para el procedimiento de acuerdo con la invención es el procedimiento de bisulfito con Mg(HSO₃)₂ como componente del licor de cocción, que es descrito con más detalle a

continuación.

Como material que tiene lignocelulosa se usan maderas de conífera, preferiblemente madera de abeto rojo, preferiblemente como virutas de madera. Las virutas de madera son usadas comúnmente recién cortadas (por consiguiente con un contenido seco de aproximadamente 50 % en peso). La cantidad de uso es calculada como sustancia seca (otro), para poder determinar entonces por ejemplo el rendimiento de pulpa.

El licor de cocción puede ser fabricado mediante suspensión de carbonato de magnesio (en lo sucesivo también "MgCO₃") en el agua y subsiguiente introducción de SO₂. La introducción de SO₂ ocurre por regla general hasta que surge una solución clara, que exhibe un valor de pH por ejemplo de aproximadamente 3,8. Al respecto, casi la totalidad de la sustancia disuelta está presente usualmente como Mg(HSO₃)₂. Para introducción adicional de SO₂ se reduciría más el valor de pH con cantidad creciente de ácido sulfuroso.

La cocción del denominado material que tiene lignocelulosa con el licor de cocción tiene lugar en los digestores comunes, de manera continua o también discontinua. El tiempo total de cocción está en el intervalo de 400 a 600 minutos.

Preferiblemente para la cocción en el procedimiento aquí mencionado de bisulfito, preferiblemente el procedimiento de bisulfito con Mg(HSO₃)₂ como componente del licor de cocción, se usa un perfil de temperatura.

Un perfil de temperatura bien adecuado es como sigue.

1ª fase: calentamiento de una temperatura en el intervalo de 15 a 30°C a una temperatura en el intervalo de 100 a 110°C, en un periodo de 60 a 120 minutos.

2ª fase (fase de impregnación): mantenimiento por 60 a 90 minutos a una temperatura en el intervalo de 100 a 110°C.

3ª fase: elevación de una temperatura en el intervalo de 100 a 110°C, hasta una temperatura en el intervalo de 150 a 160°C, en un periodo de 45 a 90 minutos.

4ª fase (tiempo de cocción final): mantenimiento por 150 a 250 minutos a una temperatura en el intervalo de 150 a 160°C

5ª fase: enfriamiento una temperatura en el intervalo de 100 a 90°C.

La sal del ácido ditionoso, preferiblemente ditionito de sodio (Na₂S₂O₄), ditionito de calcio (CaS₂O₄), ditionito de zinc (ZnS₂O₄), de modo particular preferiblemente ditionito de sodio, es añadida a la mezcla de material que tiene lignocelulosa, preferiblemente las virutas de madera de abeto rojo, y el licor de cocción, como se describió anteriormente, en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 4,0 % en peso, preferiblemente 1,0 a 2,0 % en peso, referido en cada caso al material que tiene lignocelulosa seco en horno, preferiblemente las virutas de madera de abeto rojo secas en horno.

Básicamente, la dosificación de la sal del ácido ditionoso puede suceder en cualquier momento durante el proceso de cocción o también antes de él. Sin embargo, se prefieren las siguientes variables de dosificación:

a) al comienzo de la 2ª fase

b) al comienzo de la 4ª fase

c) en aproximadamente la mitad de la 4ª fase

Preferiblemente la sal del ácido ditionoso es dosificada al comienzo de la 2ª fase, por consiguiente la fase de impregnación.

A continuación se describe una descomposición con sulfato bien adecuada para el procedimiento de acuerdo con la invención.

Como materiales que tienen lignocelulosa se usan maderas, como maderas de hoja caduca o preferiblemente madera de conífera, de modo particular preferiblemente madera de abeto rojo, preferiblemente, virutas de madera.

Básicamente, como lejía de cocción puede usarse la mezcla conocida para el procedimiento de sulfato, de soda cáustica (NaOH acuoso), sulfuro de sodio (Na₂S) y sulfato de sodio (en lo sucesivo también "Na₂SO₄") y dado el caso carbonato de sodio (en lo sucesivo también "Na₂CO₃"), a la cual se añadió la sal del ácido ditionoso, elegida preferiblemente de entre el grupo consistente en ditionito de sodio, ditionito de zinc, ditionito de calcio, en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 4 % en peso referida a la cantidad de material que tiene lignocelulosa, seco en

horno.

A continuación se describe una lejía de cocción bien adecuada para el procedimiento de sulfato de acuerdo con la invención: la lejía de cocción para la descomposición con sulfato contiene usualmente como sustancias químicas de cocción eficaces NaOH y sulfuro de sodio (Na_2S). La suma de ambas sustancias (expresada como NaOH) respecto al material que tiene lignocelulosa, preferiblemente madera (calculada por secado en horno (otro)), es la relación alcalina. Esta relación está comúnmente en el intervalo de 20 a 24 % en peso.

La concentración necesaria de estas sustancias en la lejía de cocción depende usualmente de la denominada "relación de lejías". Por ella, el experto entiende las fracciones de masa de lejía de cocción en relación con las fracciones de masa de material que tiene lignocelulosa, preferiblemente madera (calculada por secado en horno (otro)). Para maderas de coníferas, por ejemplo abeto y pino, esta relación de lejías está comúnmente en función de la densidad de llenado de madera en el digestor, en general en el intervalo de 4:1 a 4,5:1, por ejemplo 4,2:1. Con ello, la concentración de álcali eficaz en la lejía de cocción está por ejemplo en el intervalo de 45 a 60 g/l.

La fracción de sulfuro de sodio (Na_2S) en la totalidad del álcali eficaz es la sulfididad (indicada en %). Esta está por regla general en el intervalo de 30 a 38%, por ejemplo 30%.

La lejía de cocción para el procedimiento de sulfato de acuerdo con la invención contiene una sal del ácido ditionoso, elegida preferiblemente de entre el grupo consistente en ditionito de sodio, ditionito de zinc, ditionito de calcio, en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 4 % en peso, referida a la cantidad de material que tiene lignocelulosa seco en horno.

El valor de pH de la lejía de cocción para el procedimiento de sulfato de acuerdo con la invención está al inicio del proceso de cocción, usualmente en aproximadamente 14.

La cocción del material que tiene lignocelulosa con la lejía de cocción para el procedimiento de sulfato de acuerdo con la invención, tiene lugar de manera continua o discontinua en los digestores corrientes.

El tiempo total de cocción para el procedimiento de sulfato de acuerdo con la invención está usualmente en el intervalo de 200 a 400 minutos, preferiblemente 240 a 300 minutos.

La temperatura de cocción para el procedimiento de sulfato de acuerdo con la invención está en el intervalo de 160 a 185°C, por ejemplo en 170°C.

La sal del ácido ditionoso, elegida preferiblemente de entre el grupo consistente en ditionito de sodio, ditionito de zinc, ditionito de calcio, de modo particular preferiblemente ditionito de sodio, es añadida en el procedimiento de sulfato de acuerdo con la invención, a la mezcla del material que tiene lignocelulosa y la lejía de cocción, en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 4,0 % en peso, preferiblemente 1,0 a 2,0 % en peso, referida en cada caso al material que tiene lignocelulosa seco en horno. La sal del ácido ditionoso es añadida en la fase final del procedimiento de sulfato de descomposición de acuerdo con la invención.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de celulosa a partir de material que tiene lignocelulosa, por medio de descomposición con sulfito o descomposición con sulfato, suministra pulpa en buen rendimiento con buena deslignificación de material que tiene lignocelulosa. Mejora el grado de blancura de la pulpa no blanqueada.

La adición de una sal del ácido ditionoso en el procedimiento de sulfato de acuerdo con la invención disminuye la concentración de sustancias con olor desagradable, preferiblemente mercaptanos en el gas de escape del proceso de cocción con sulfato.

Ejemplos

(I) Descomposición con sulfito de acuerdo con el procedimiento de bisulfito con $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ como componente del licor de cocción

A) Material que contiene lignocelulosa:

Astillas de madera de abeto rojo clasificadas previamente y secadas al aire previamente por 2 a 3 días antes de la cocción, contenido de agua en el intervalo de 23,4 a 33,2 % en peso, en promedio aproximadamente 30 % en peso

B) Licor de cocción:

2,7 % en peso MgO por litro, calculado. Valor de pH antes de la cocción (valor inicial de pH) 3,8. Se suspendieron 1100 g de MgCO_3 en 17 litros de agua desionizada, para obtener una concentración calculada de MgO de aproximadamente 2,7 % en peso. Se introdujo en la suspensión dióxido de azufre (SO_2) gaseoso hasta que el valor

de pH fue de 3,8.

C) Cocción

- Se colocaron 3200 g (calculados por secado en horno (otro)) de astillas de abeto rojo con un contenido original de agua como se describió en A) y 16 litros del licor de cocción de B) en el digestor discontinuo con una capacidad de 25 litros, correspondientes a una relación de cantidad de licor de cocción:madera secada en horno de 5:1. El digestor disponía de una circulación de ácido y calentamiento con chaqueta eléctrica así como un regulador de temperatura, manómetro, sensor de temperatura y electrodo de pH, así como sistema EDV unido.

Se ejecutó el siguiente programa de calentamiento:

- 1a fase: 105 min de tiempo de calentamiento desde temperatura ambiente (23°C) hasta 105°C
- 2a fase: 90 min de tiempo de retención (fase de impregnación) a 105°C
- 3a fase: 60 min tiempo de calentamiento de 105°C hasta temperatura de cocción final 155°C
- 4a fase: 195 min tiempo de cocción final a temperatura de cocción final de 155°C
- 5a fase: aproximadamente 60 min de tiempo para escape de gas (después de alcanzar la duración de cocción, calentamiento desde) hasta que la temperatura cayó por debajo de 100°C.
- El tiempo total de descomposición fue de 510 min (8 h 30 min). Al término del tiempo de cocción final, la presión en el digestor era de 8 a 9 bar.

- Se añadió a la mezcla en el digestor, ditionito de sodio (Blankit®S de la compañía BASF SE) disuelto en agua, mediante bomba de dosificación en un periodo de 10 min y concretamente 32 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ puro (1 % en peso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ referido a la madera calculada por secado en horno usada) o 64 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ puro (2 % en peso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ referido a la madera calculada por secado en horno usada).

- Los momentos de adición de ditionito de sodio eran, por ensayo, como sigue: al inicio del tiempo de retención (fase de impregnación), aproximadamente 105 min después del inicio del ensayo o al comienzo del tiempo de cocción final, aproximadamente 255 min después del inicio del ensayo o en la mitad del tiempo de cocción final, aproximadamente 360 min después del comienzo del ensayo.

- En el ensayo W 16 se impregnaron las virutas de madera inmediatamente antes de la descomposición con una cantidad tal de solución acuosa de ditionito de sodio (Blankit®S de la compañía BASF SE), correspondiente a 1 % en peso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ puro referido a la madera calculada por secado en horno usada.

- Una vez terminadas las descomposiciones se retiró la pulpa, se le añadió agua y con un aparato con agitación se desenredaron las fibras. Se colocó en una criba la pulpa con fibras desenredadas, se lavó con agua y se retiró el agua en una centrífuga.

D) Presentación y evaluación

La tabla 1 representa los ensayos:

Tabla 1:

Serie del ensayo	Adición de sustancia auxiliar [2]	Momento de adición	min [1]	Temperatura en la adición
W7	1%	Comienzo del tiempo de cocción final	255 min	155 °C
W8	1%	Inicio de la fase de impregnación	105 min	105 °C
W9	1%	Mitad del tiempo de cocción final	360 min	155 °C
W10	2%	Inicio de la fase de impregnación	105 min	105 °C
Serie del ensayo	Adición de sustancia auxiliar [2]	Momento de adición	min [1]	Temperatura en la adición
W11	2%	Comienzo del tiempo de cocción final	255 min	155 °C

W12	1%	Inicio de la fase de impregnación	105 min	105 °C
W14	sin	-	-	-
W15	1%	Inicio de la fase de impregnación	105 min	105 °C
W16	1%	antes del proceso de descomposición	-	-
[1] los valores significan número de minutos después del inicio del ensayo, es decir inicio del primer calentamiento				
[2] ditionito de sodio Na ₂ S ₂ O ₄				

En la tabla 2 se compilan los resultados de los ensayos de la tabla 1:

Tabla 2:

Serie del ensayo	Adición de sustancia auxiliar	Momento de adición	Rendimiento de pasta [%]	Número Kappa /grado de blancura [%]	Viscosidad [ml/g]
W7	1%	Comienzo del tiempo de cocción final	54,2	24,5 / 60,7	676,1
W8	1%	Inicio de la fase de impregnación	54,9	19,0 / 62,9	640,6
W9	1%	Mitad del tiempo de cocción final	55,3	27,9 / 59,1	689,0
W10	2%	Inicio de la fase de impregnación	54,5	25,5 / 59,1	679,8
W11	2%	Comienzo del tiempo de cocción final	53,1	17,2 / 63,6	660,8
W12	1%	Inicio de la fase de impregnación	54,7	16,0 / 63,3	645,1
W14	sin	-	55,6	36,1 / 58,6	708,8
W15	1%	Inicio de la fase de impregnación	54,3	20,6/61,7	677,4
W16	1%	antes del proceso de descomposición	55,0	29,0 / 57,1	694,9

5 Allí, significan:

Rendimiento de pasta significa cantidad de pulpa obtenida (sin material grueso o fracción de astillas) en relación con la madera usada; se determinó mediante pesaje y medición del contenido de humedad.

10 El número Kappa indica la dureza de la pulpa y fue determinado de acuerdo con ISO 302. Dicho de manera simple, en la determinación del número Kappa se mide el consumo de permanganato de potasio (consumo de KMnO₄) en una suspensión acuosa de pulpa en medio ácido, bajo condiciones definidas. Cuanto más alto es el contenido de lignina en la pulpa, tanto mayor es el consumo de permanganato de potasio y con ello el número Kappa. Cuanto mayor es el número Kappa, tanto mayor es el contenido residual de lignina de la pulpa, por regla general tanto más dura es la pulpa.

15 Grado de blancura (R457) significa emisión R a 457nm y fue determinada en el aparato Datacolor Elrepho® de acuerdo con ISO 2470.

La determinación de viscosidad fue ejecutada de acuerdo con ISO 5351/1 (norma internacional ISO 5351/1, Cellulose in dilute solutions - Determination of limiting viscosity number, Part 1: Method in cupri-ethylene-diamine (CED) solution, primera edición 1981-12-01).

Al respecto, se prepara una solución de celulosa en solución de etilendiamina de cobre. Se establece la concentración del solvente. La concentración de celulosa va a establecerse en la determinación, de manera correspondiente a la muestra. Se mide el tiempo de ciclo, tanto para el solvente como también para la solución de celulosa, mediante viscosímetro capilar a 25°C. El cálculo del número límite de viscosidad ocurre a partir de los resultados en la determinación y la concentración conocida de la solución de celulosa, de acuerdo con la ecuación de Martin.

La medición fue ejecutada de acuerdo con la alternativa A del método de determinación (norma internacional ISO 5351/1, Cellulose in dilute solutions - Determination of limiting viscosity number, Part 1: Method in cupri-ethylene-diamine (CED) solution, primera edición 1981-12-01). Al respecto, se trabaja a baja concentración de celulosa y para la medición de los tiempos de ciclo de solvente y de solución de celulosa se usan los mismos capilares.

Se sabe que la adición de la sustancia auxiliar, de manera particularmente ventajosa al comienzo de la fase de impregnación, da como resultado una mejor combinación de las propiedades de rendimiento de la pasta /número Kappa o grado de blancura.

(II) Descomposición con sulfato

A) Material que tiene lignocelulosa:

Virutas mixtas de abeto rojo-pino con una relación de mezcla Ab-Pi (7:3) no seco, contenido de agua de 57%.

B) Lejía de cocción:

La lejía de cocción fue preparada mediante introducción en agua de las sustancias químicas de laboratorio comunes en el mercado, a partir de soda cáustica (NaOH) y sulfuro de sodio (Na₂S). La cantidad de uso de sustancias químicas fue medida de modo que se aplicó una relación de alcalinidad de 23% para una sulfididad de 20%.

C) Cocción:

De manera correspondiente al contenido seco de madera se introdujeron tantas virutas de madera en un digestor de 10 litros, que se usaron 1300 g de sustancia seca de madera (calculada por secado en horno (otro)). Se llenó el digestor con lejía de cocción. Para una relación deseada de alcalinidad de 23% y una sulfididad de 20%, este contenía 239,2 g de NaOH y 59,8 g de Na₂S (calculado como NaOH). A continuación se calentó a 170°C el contenido del digestor y se mantuvo a esta temperatura hasta que se alcanzó la duración deseada de descomposición.

Para el cálculo de la duración deseada de descomposición se utilizó el denominado factor H. Al respecto, está basado en la dependencia con la temperatura de la velocidad relativa de reacción, para la descomposición alcalina. Para todas las cocciones se utilizó un factor H de 3500.

Para cocciones elegidas se añadió en cada caso 2 % en peso de ditionito de sodio respecto a la cantidad de madera incorporada (calculada por secado en horno (otro)). Para una cocción, la adición ocurrió en la fase principal de la descomposición (ejemplo de comparación), para otra cocción en la fase final de la descomposición.

Después de alcanzar el factor H de 3500 se interrumpieron las cocciones mediante terminación de calentamiento y enfriamiento en asocio con la reducción de la presión ("escape de gases"). Mediante agitación vigorosa se desmenuzaron las fibras de la pulpa y se lavaron.

D) Presentación y evaluación

La tabla 3 representa los ensayos:

Tabla 3

Número de cocción	Adición de sustancia auxiliar [1]	Momento de adición	Temperatura en la adición
1	sin	-----	-----
2 (Comp.)	2%	fase principal	170°C
3	2%	fase final	170°C

[1] ditionito de sodio Na₂S₂O₄

En la tabla cuatro 4 se presenta el rendimiento de pasta y el número Kappa.

Tabla 4:

Número de cocción	Adición de sustancia auxiliar [1]	Rendimiento de pasta [%]	Número Kappa
1	sin	43,3	20,1
2 (Comp.)	2% en la fase principal	46,4	19,4
3	2% en la fase final	47,1	19,9
[1] ditionito de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$			

- 5 El rendimiento de pasta y el número Kappa son como se definió anteriormente bajo (I).
- Se reconoce que la adición de ditionito de sodio está asociada con un claro aumento del rendimiento (3 a 4 puntos porcentuales), en el que incluso el número Kappa aún se redujo levemente.
- E) reducción de las emisiones de metilmercaptano
- 10 Se ejecutó una descomposición con sulfato de madera de coníferas, como se describió anteriormente.
- Durante la liberación de los gases del digestor ("escape de gases") se tomaron muestras de gas de escape con una bomba de detección, en diferentes momentos. Se midió la concentración de metilmercaptano en estas muestras, con cánulas de prueba de gas específicas para metilmercaptano.
- 15 La respectiva primera medición ocurrió inmediatamente después de terminar la cocción, temperatura en el digestor a 172°C. Las siguientes mediciones ocurrieron a temperaturas de digestor reducidas adicionalmente, véase tabla 5. En la tabla 5 se compilan los resultados.

Tabla 5: Concentraciones de metilmercaptano

Ensayo	% en peso [1] de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Sulfididad [%]	Temperatura del gestor para el momento de medición [°C]	Concentración de metilmercaptano [ppm]
1b	0	30	162	890
2b	0	20	162	410
3b	2	30	162	400
4b	2	20	162	180
[1]: referido a madera secada en horno				

Allí significan:

- 20 Sulfididad: fracción de Na_2S en el álcali eficaz
- Para mayor sulfididad, la concentración de metilmercaptano es la más grande. Mediante el uso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ocurre una reducción del metilmercaptano en el gas de escape.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de celulosa a partir de material que tiene lignocelulosa, mediante descomposición con sulfito o descomposición con sulfato en presencia de una sal del ácido ditionoso, **caracterizado porque** se usa la sal del ácido ditionoso en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 4,0 % en peso en el caso de la descomposición con sulfito y en una cantidad en el intervalo de 1,0 a 2,0 % en peso en el caso de la descomposición con sulfato, referidas en cada caso a la cantidad de material que tiene lignocelulosa seco en horno y en el que en la descomposición con sulfito se añade la sal del ácido ditionoso, una vez la mezcla de licor de cocción y material que tiene lignocelulosa que va a ser descompuesto por calentamiento han alcanzado una temperatura en el intervalo de 60 a 110°C y la mezcla así obtenida es dejada a una temperatura en el intervalo de 100 a 110°C por 30 a 90 minutos (fase de impregnación) y en el que en la descomposición con sulfato se añade la sal del ácido ditionoso en la fase final de la descomposición.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal del ácido ditionoso es elegida de entre el grupo consistente en: ditionito de sodio, ditionito de zinc, ditionito de calcio.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, en el que la sal del ácido ditionoso es ditionito de sodio.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que la descomposición con sulfato es ejecutada en el intervalo de temperatura de 160 a 185°C.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material que tiene lignocelulosa es madera.
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el que el procedimiento es ejecutado de manera discontinua.