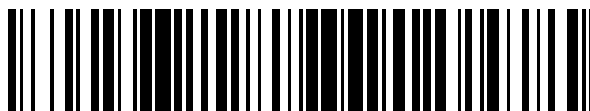


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 991**

51 Int. Cl.:

**C08B 15/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2011 PCT/FI2011/050526**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2011 WO11154600**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2011 E 11729641 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2576629**

54 Título: **Un método novedoso para producir microcelulosa**

30 Prioridad:

**07.06.2010 FI 20105642**

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

**12.04.2019**

73 Titular/es:

**AALTO UNIVERSITY FOUNDATION SR (100.0%)  
P.O. Box 11000  
00076 Aalto, FI**

72 Inventor/es:

**DAHL, OLLI;  
VANHATALO, KARI y  
PARVIAINEN, KARI**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 708 991 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

Un método novedoso para producir microcelulosa

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un proceso mejorado para preparar microcelulosa con hidrólisis ácida a temperatura elevada o con acidificación seguida de lavado e hidrólisis a temperatura elevada, en donde la producción de microcelulosa está integrada a la producción de una fábrica de pulpa.

**Antecedentes de la invención**

10 La microcelulosa (también denominada, por ejemplo, celulosa de DP nivelado y celulosa microcristalina) es un producto versátil en varias aplicaciones industriales, por ejemplo, en alimentos, farmacéutica, cosmética, papel y tablas y muchas otras aplicaciones. La microcelulosa también puede utilizarse en la producción de derivados de microcelulosa, tales como celulosa viscosa, CMC, nanocelulosa y diversos productos compuestos.

En la bibliografía de patentes se han propuesto varios métodos para producir microcelulosa.

15 El documento US 2 978 446 describe la producción de celulosa de DP (grado de polimerización) nivelado mediante hidrólisis ácida y tratamiento mecánico. La celulosa se hidroliza haciéndola hervir en ácido clorhídrico normal (HCl) 2,5. La concentración ácida, por lo tanto, es del 9 % y la temperatura de aproximadamente 105 °C. La consistencia de la pulpa y la cantidad de ácido añadido no se especifica. El método requiere la desintegración mecánica vigorosa en medio acuoso posteriormente a la hidrólisis ácida. Es obvio que la dosificación alta de ácido y el tratamiento mecánico extenso han evitado el desarrollo de cualquier economía de producción razonable.

20 El documento US 3 278 519 describe un método similar para producir celulosa DP nivelado mediante la hidrolización de la celulosa bien con HCl normal 2,5 a 105 °C o con HCl al 0,5 % a 121 °C (250 °F). La consistencia de la pulpa y la cantidad de ácido añadido no se especifican. Este método también describe un tratamiento mecánico que consume demasiada energía.

25 El documento US 3 954 727 describe un método para producir celulosa microcristalina mediante la hidrolización de la celulosa con ácido sulfúrico diluido a una temperatura de entre 120 hasta 160 °C. El ácido sulfúrico diluido al cual se añade la celulosa tiene una concentración del 1 % y la masa ácida de la celulosa tiene una concentración del 5 %. De este modo, la consistencia de la pulpa es baja, la demanda de calentamiento es, por lo tanto, alta y la cantidad de ácido basado en el peso seco de la celulosa se vuelve alta. Esto hace que el proceso sea más caro y más complicado.

30 El documento US 7 037 405 describe un método en el cual el material bruto de pulpa se pone en contacto con el ácido y se calienta a temperatura elevada y luego se trata mecánicamente. Se menciona que una concentración de ácido apropiada es del 1 - 5 % de la mezcla, la consistencia de la pulpa apropiada es del 3 - 50 %, un intervalo de temperatura apropiado es de 80 - 120 °C y el tiempo de reacción apropiado es de 30 min - 4 h. Después de la hidrólisis ácida, la mezcla de pulpa se trata mecánicamente para la desintegración de las fibras. Preferentemente, la etapa del proceso de desintegración mecánica deshace las partículas de celulosa cristalina en dimensión de micrones en un intervalo que va desde aproximadamente 1 a 10 micrómetros. El proceso del documento US 7 037 405 padece un proceso de producción complicado. Es necesaria la etapa de desintegración mecánica después de la hidrólisis ácida. Esta fase requiere en la producción una unidad de refinación costosa y una gran energía de refinación de 5 - 100 kWh/ton.

40 El documento US 6 228 213 desvela un proceso para producir celulosa microcristalina mediante la adición de una solución ácida a la celulosa e introducir la celulosa y la solución ácida en un extrusor, en donde la celulosa se somete a hidrólisis ácida y forma celulosa microcristalina. La temperatura del cilindro de extrusión durante la hidrólisis es de 80 a 200 °C. Debido a la temperatura del extrusor y la presión creada por la boquilla o el tornillo del extrusor, la celulosa se funde en el extrusor, lo que permite un contacto más estrecho entre la celulosa y el ácido. La proporción de compresión del tornillo del extrusor es entre 1,5:1 y 3:1, preferentemente 3:1 aproximadamente. La desventaja de los extrusores es que son caros, los costos de mantenimiento son bastante altos, y requieren una entrada de energía mecánica alta, en un cálculo de aproximadamente 150 kWh o mayor por tonelada de celulosa seca.

45 El documento US 5 543 511 describe la producción de celulosa de DP nivelado utilizando hidrólisis parcial con oxígeno y/o dióxido de carbono a 100 - 200 °C.

El documento US 4 427 778 describe la producción de celulosa de DP nivelado mediante hidrólisis enzimática.

50 La hidrólisis ácida también se usa en la producción de pulpa soluble, por ejemplo, en la cocción de bisulfito ácido y como paso previo a la hidrólisis en el proceso Kraft. Se describe la cocción del bisulfito ácido en, por ejemplo, Rydholm, S.E., *Pulping Processes*, págs. 649 a 672. El documento US 5 589 033 describe un proceso Kraft previo a la hidrólisis

de material celulósico con contenido de lignina (es decir, astillas) a 100 - 160 °C para madera de coníferas y a 120 - 180 °C para maderas duras durante 10 - 200 min. La neutralización y la cocción alcalina Kraft siguen al paso previo de hidrólisis. El producto final es una pulpa con alta pureza en alfa celulosa y se puede utilizar como pulpa soluble. La pulpa soluble tiene una estructura fibrosa con longitud de fibra de 0,5 mm a 2,5 mm típicamente, dependiendo de la materia prima de madera. De este modo, las dimensiones físicas son mucho más grandes que la microcelulosa.

En la técnica anterior de los procesos para la fabricación de microcelulosa se utilizan grandes cantidades de químicos tales como ácidos y químicos de neutralización.

La recuperación química de las fábricas de celulosa con proceso Kraft se basa en convertir el sodio y el azufre en químicos de cocción activos mediante un proceso de recuperación de múltiples etapas que incluye las etapas de evaporación de licor negro, caldera de recuperación y caustificación. Las sustancias disueltas se queman en una caldera de recuperación por medio de la cual también se produce energía. Los químicos de cocción activos recuperados se encuentran en forma de hidróxido sódico y sulfuro sódico o en forma de sulfuro de hidrógeno sódico. Equilibrar la proporción de sodio y azufre es esencial en estos procesos de recuperación. Típicamente, los sistemas de recuperación química de las fábricas de celulosa con proceso Kraft de madera de coníferas experimentan un exceso de azufre y por lo tanto tienen un desafío para quitar el azufre del ciclo cerrado. La retirada del azufre puede llevarse a cabo extrayendo sal de Glauber (es decir, sal de sulfato sódico) de la caldera de recuperación. Aquí el problema es que también el sodio se eliminará simultáneamente y por lo tanto esta alternativa es poco eficiente y cara dado que se necesita añadir el sodio de adición (por ejemplo, en forma de cáustico suplementario, NaOH) al ciclo de recuperación.

En vista de los procesos descritos anteriormente para producir microcelulosa existe la necesidad de contar con un proceso aún más eficiente y económico. Además, las fábricas de celulosa con proceso Kraft necesitan equilibrar mejor la proporción de sodio-azufre.

#### **Sumario de la invención**

De acuerdo con la presente invención, sorprendentemente se halló que puede producirse microcelulosa de material celulósico fibroso mediante hidrólisis ácida a una alta consistencia de al menos un 8 % y a una temperatura de al menos 80 °C en donde al menos parte de los aspectos químicos del proceso de fabricación están integrados a una fábrica de pulpa con proceso Kraft. La distribución del tamaño de las partículas puede controlarse fácilmente variando las condiciones de la hidrólisis ácida suave.

#### **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 muestra una fábrica de pulpa con proceso Kraft que no está integrada a la fabricación de microcelulosa, es decir, representa la técnica anterior,

La Figura 2 muestra una fábrica de pulpa con proceso Kraft que está integrada a la fabricación de microcelulosa de acuerdo con una realización de la presente invención,

La Figura 3 muestra la curva de distribución del tamaño de las partículas de microcelulosa producida de acuerdo con la presente invención a 160 °C y con dosis de ácido del 0,5 %,

La Figura 4 muestra la curva de distribución del tamaño de las partículas de microcelulosa producida de acuerdo con la presente invención a 175 °C y con dosis de ácido de 0,5 %,

La Figura 5 muestra la curva de distribución del tamaño de las partículas de microcelulosa producida de acuerdo con la presente invención a 140 °C y con dosis de ácido de 0,5 %,

La Figura 6 muestra la curva de distribución del tamaño de las partículas de microcelulosa producida de acuerdo con la presente invención a 140 °C y con dosis de ácido de 1,5 %, y

La Figura 7 muestra la curva de distribución del tamaño de las partículas de microcelulosa producida a 120 °C y con dosis de ácido de 1,5 %.

#### **Descripción detallada de la invención**

De acuerdo con la presente invención se proporciona un proceso para producir microcelulosa que comprende

- i) hidrolizar material celulósico fibroso con un ácido a temperatura elevada de al menos 80 °C, en el que la cantidad de ácido es del 0,2 al 10 % en peso seco de la celulosa, o

ii) acidificar material celulósico fibroso a un valor de pH de 4 o por debajo de 4, seguido de lavar e hidrolizar el material celulósico lavado a una temperatura elevada de al menos 80 °C con un ácido en una cantidad de como mucho el 0,5 % en peso seco de la celulosa,

5 para producir una mezcla de microcelulosa - hidrolizado seguida de separación de la microcelulosa del hidrolizado, en donde la mezcla o el hidrolizado o microcelulosa separados están opcionalmente neutralizados, y en donde la producción de microcelulosa está integrada a la producción de una fábrica de pulpa de forma tal que al menos parte de los productos químicos utilizados en la acidificación, hidrólisis ácida y/o neutralización se produce mediante un proceso de recuperación química integrada de la fábrica de pulpa.

10 Como se usa en la presente memoria descriptiva el término "microcelulosa" incluye celulosa microcristalina MCC, pero también se refiere a productos similares que no son totalmente cristalinos pero pueden contener algunas regiones amorfas. La microcelulosa de la presente invención típicamente tiene un contenido de hemicelulosa de aproximadamente el 0 al 10 %, preferentemente del 0,5 al 7 %, más preferentemente del 1 al 5 % por peso medido mediante métodos típicos de análisis de carbohidratos (Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibres by acid methanolysis and gas chromatography. 1996. Nordic pulp and paper research journal n.º 4, 1996. págs. 216-219).

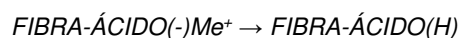
15 La producción de microcelulosa está integrada preferentemente a una fábrica de pulpa con proceso Kraft. Sin embargo, la producción de microcelulosa también puede estar integrada a otras fábricas de celulosa, tales como pulpa a la soda antraquinona, pulpa de sulfito, pulpa de sulfito neutra, pulpa de sulfito ácido o fábricas de pulpa con proceso Organosolv.

20 De acuerdo con una primera realización i) de la invención el material celulósico fibroso se hidroliza con un ácido a una temperatura elevada de al menos 80 °C.

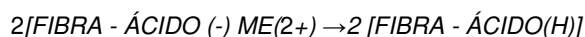
La cantidad de ácido en la hidrólisis ácida es del 0,2 al 10 %, preferentemente del 0,2 al 5 %, más preferentemente del 0,2 al 2 %, y lo más preferentemente del 0,5 al 1,5 % del peso seco de la celulosa.

25 De acuerdo con una segunda realización ii) de la invención el material celulósico fibroso se acidifica a un valor de pH de 4 o por debajo seguido de lavar e hidrolizar el material celulósico lavado a una temperatura elevada de al menos 80 °C con un ácido en una cantidad de al menos el 0,5 % del peso seco de la celulosa. El material celulósico lavado puede desecarse antes de la hidrólisis.

30 Esta segunda realización ii) se basa en el descubrimiento que las fibras de celulosa que están libres de metales se vuelven lo suficientemente ácidas como para someterse a autohidrólisis en donde se utiliza la propia acidez de las fibras de celulosa. Las fibras de celulosa contienen grupos ácidos que están ligados a la pared de la fibra, por ejemplo, grupos de ácidos urónicos y grupos ionizables ligados a lignina. Las fibras habitualmente contienen iones metálicos, por ejemplo, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup>, que neutralizan la acidez de las fibras. De acuerdo con la presente invención, los metales se eliminan de las fibras mediante acidificación y lavado. Como resultado de este tratamiento de intercambio iónico, los metales se retiran de las fibras y los grupos ionizados en la pared de la fibra se protonan. Para iones monovalentes, el intercambio iónico puede describirse generalmente como sigue:



y para los iones metálicos divalentes, el intercambio iónico puede describirse generalmente como sigue:



40 Como resultado de este intercambio iónico, las fibras (es decir, la pared celular de las fibras) se vuelven lo suficientemente ácidas para sostener la autohidrólisis. La mezcla de hidrólisis resultante contiene microcelulosa y productos de reacción originados de la fibra, pero no iones metálicos ni sales, lo cual hace que el tratamiento adicional de la microcelulosa sea más fácil.

45 En la etapa de acidificación de la segunda realización ii) el material celulósico se acidifica a un valor de pH de 4 o por debajo de 4, preferentemente 3 o por debajo de 3. El pH es preferentemente 0 o por encima de 0, más preferentemente 0,5 o por encima de 0,5, aún más preferentemente 1 o por encima de 1. El pH es preferentemente entre 0,5 y 4, más preferentemente entre 1 y 3, y lo más preferentemente entre 1,5 y 2,5.

En dicha etapa de acidificación el valor pKa se disminuye preferentemente a al menos 1, preferentemente a al menos 1,5, más preferentemente a al menos 2 unidades menores del valor pKa de los grupos ácidos de las fibras celulósicas, por ejemplo, ácidos urónicos y grupos ionizables ligados a lignina.

50 La consistencia del material celulósico en dicha etapa de acidificación es preferentemente del 5 al 40 %, más

preferentemente del 10 al 30 % del peso seco del material celulósico.

La temperatura en dicha etapa de acidificación es preferentemente menos de 120 °C, más preferentemente entre 10 y 90 °C, y lo más preferentemente entre 20 y 70 °C.

5 El tiempo de residencia en la etapa de acidificación es preferentemente de 10 a 90 minutos, más preferentemente de 15 a 60 minutos.

Después de la acidificación en la segunda realización ii) el material celulósico acidificado se lava y opcionalmente se deseca. El lavado se lleva a cabo preferentemente mediante la desecación del material celulósico acidificado para retirar el exceso de ácido seguido de dilución del material celulósico desecado y luego nuevamente desecando el material. El procedimiento de lavado puede repetirse una o dos veces. Finalmente el material celulósico lavado se diluye para alcanzar la consistencia objetivo.

10

El lavado se puede llevar a cabo mediante la utilización de lavadoras industriales de pulpa normalmente usadas en fábricas de pulpa. Una realización preferida comprende la acidificación en un recipiente, seguida de la eliminación del ácido mediante una prensa de tornillo, seguida de dilución con agua, y nuevamente desecación.

15 Según se estableció anteriormente, en la segunda realización ii) se usa la propia acidez del material celulósico en la hidrólisis. De este modo, no es necesario añadir ácido en la etapa de hidrólisis. Sin embargo, es posible añadir menores cantidades de ácido en la hidrólisis, preferentemente como mucho un 0,5 %, más preferentemente como mucho un 0,2 % y lo más preferentemente al menos un 0,18 % del peso seco de la celulosa.

20 Los ácidos adecuados para la hidrólisis de la primera realización i) y para la acidificación de la segunda realización ii) son ácidos tanto orgánicos como inorgánicos. El ácido orgánico puede ser, por ejemplo, ácido fórmico o ácido acético. Los ácidos preferidos son ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico, bisulfato sódico, bisulfito sódico, ácido clorhídrico o ácido nítrico.

Dicha hidrólisis ácida o acidificación puede llevarse a cabo con ácido sulfúrico y/o bisulfato sódico y/o bisulfito sódico en donde al menos parte se produce en el proceso de recuperación químico integrado de la fábrica de pulpa, preferentemente una fábrica de pulpa con proceso Kraft.

25 Dicho bisulfato sódico puede obtenerse mediante la conversión de dióxido de azufre en gases de combustión de la fábrica de pulpa a bisulfito sódico en un depurador de bisulfato y además a bisulfato sódico por medio de un oxidante.

Dicho bisulfito sódico puede obtenerse mediante la conversión de dióxido de azufre en gases de combustión de la fábrica de pulpa a bisulfito sódico en un depurador de bisulfito.

30 Dicho ácido sulfúrico puede obtenerse mediante la conversión de dióxido de azufre en gases de combustión de la fábrica de pulpa a ácido sulfúrico.

De este modo, el ácido utilizado para la hidrólisis ácida o la acidificación o una parte de la misma puede comprender bisulfato sódico y/o bisulfito sódico y/o ácido sulfúrico que se origina del azufre recuperado de la circulación química de una fábrica de pulpa. El bisulfato sódico puede obtenerse mediante la oxidación de bisulfito sódico en línea con los procesos descritos en los documentos WO 2004/088032 y WO 2004/088033 (FI 116074 B). Dicho bisulfito sódico puede obtenerse mediante la conversión de dióxido de azufre en gases de combustión de la fábrica de pulpa a bisulfito sódico en un depurador de bisulfito. Dicho bisulfato sódico puede obtenerse mediante la conversión de dióxido de azufre en gases de combustión de la fábrica de pulpa a bisulfito sódico en un depurador de bisulfito y además a bisulfato sódico mediante un oxidante. El dióxido de azufre puede obtenerse quemando gases con contenido de azufre olorosos de la fábrica de pulpa. Dicho ácido sulfúrico puede obtenerse mediante la conversión de dióxido de azufre en gases de combustión a trióxido de azufre y mediante la conversión de ácido sulfúrico mediante reacción con agua.

35

40

Preferentemente la neutralización de la mezcla de microcelulosa - hidrolizado o hidrolizado o microcelulosa se lleva a cabo mediante hidróxido sódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, hidróxido potásico o hidróxido magnésico.

45 La neutralización de la mezcla de microcelulosa - hidrolizado o hidrolizado y microcelulosa puede llevarse a cabo mediante hidróxido sódico, carbonato sódico o bicarbonato sódico en donde al menos parte se produce en el proceso de recuperación químico integrado de la fábrica de pulpa.

El hidrolizado separado o el hidrolizado neutralizado puede ser al menos parcialmente devuelto al proceso de recuperación químico integrado de la fábrica de pulpa para producir energía.

Preferentemente la hidrólisis se lleva a cabo en un reactor sin compresión esencial, la proporción de compresión del

reactor preferentemente debe ser menor a 1,5:1, más preferentemente menor a 1,2:1.

5 La temperatura de la hidrólisis, tanto para la primera como para la segunda realización mencionadas anteriormente, es de al menos 80 °C, preferentemente de al menos 100 °C, más preferentemente entre 100 y 185 °C, aún más preferentemente entre 120 y 180 °C, y lo más preferentemente entre 120 y 160 °C. De acuerdo con otra realización de la invención, la temperatura de la hidrólisis de la invención para la primera y segunda realización es preferentemente de al menos 125 °C, más preferentemente entre 125 y 185 °C, aún más preferentemente entre 125 y 180 °C y aún más preferentemente todavía entre 125 y 160 °C.

10 La consistencia del material celulósico durante la hidrólisis es preferentemente del 3 al 50 %, más preferentemente del 8 al 50 %, aún más preferentemente del 15 al 50 %, incluso aún más preferentemente del 20 al 50 %, y lo más preferentemente del 25 al 45 % del peso seco de la celulosa.

El tiempo de la hidrólisis es preferentemente de 5 a 240 minutos, más preferentemente de 5 a 180 minutos, incluso más preferentemente de 15 a 150 minutos.

15 Preferentemente la entrada de energía mecánica durante la hidrólisis se proporciona para asegurar que la distribución química y de temperatura sean parejas y sin corte mecánico ni desfibrado mecánico esencial de la matriz celulosa, preferentemente como máximo 20 kWh por tonelada de celulosa seca, más preferentemente como máximo 10 kWh por tonelada de celulosa seca, y más preferentemente entre 1 y 5 kWh por tonelada de celulosa seca.

De acuerdo con la invención el material celulósico fibroso y el ácido están en contacto entre sí, preferentemente mediante mezcla o agitación.

20 El hidrolizado obtenido es rico en productos de la hidrólisis de la hemicelulosa, tales como xilosa y glucosa, y puede utilizarse para la producción de etanol, productos químicos y/o energía.

La microcelulosa obtenida puede lavarse, y la microcelulosa lavada también necesita ajuste en el pH y neutralización.

25 Se ha observado que el material de microcelulosa con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 8 - 100 µm, preferentemente 10 - 60 µm - según se determina en el procedimiento descrito más adelante en la presente memoria descriptiva - puede producirse de material celulósico fibroso llevando a cabo primero la acidificación del material celulósico fibroso, luego lavando el material celulósico acidificado y finalmente llevando a cabo la hidrolización del material celulósico lavado sin un paso posterior de desintegración. Una característica esencial de la presente invención es la alta consistencia del material celulósico en la hidrólisis, que preferentemente es de al menos el 20 % del peso seco de la celulosa. La alta consistencia aumenta la concentración de los productos químicos lo cual tiene un efecto favorable sobre la velocidad de reacción, y también facilita la recuperación de la microcelulosa de la mezcla de reacción. La mayor consistencia también disminuye la necesidad de calentamiento.

30 El material celulósico fibroso utilizado como material de partida en el proceso de la presente invención puede ser cualquier material celulósico que puede hidrolizarse en las condiciones especificadas. El material celulósico fibroso no debe ser necesariamente un material celulósico puro, sino que puede contener también otros componentes tales como hemicelulosas y lignina.

35 El contenido de lignina del material celulósico fibroso de partida es preferentemente como mucho el 5 %, más preferentemente como mucho el 2 %, lo más preferentemente como mucho el 1 %.

40 El material celulósico fibroso de partida típicamente tiene un contenido de hemicelulosa de aproximadamente el 3 al 15 %, preferentemente del 5 al 10 % en peso medido mediante métodos típicos de análisis de carbohidratos (Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibres by acid methanolysis and gas chromatography. 1996. Nordic pulp y paper research journal n.º 4, 1996. págs. 216-219).

La longitud de la fibra del material celulósico fibroso bruto es preferentemente 5 - 0,2 mm. Para materiales celulósicos fibrosos distintos de madera, tales como algodón, la longitud de la fibra puede ser mayor de 5 mm.

El material celulósico fibroso puede derivar de material de plantas de madera, tales como madera de coníferas o maderas duras.

45 Un material celulósico fibroso preferido es la pulpa química blanqueada o no blanqueada, tales como pulpa con proceso Kraft, pulpa a la soda-AQ, pulpa de sulfito, pulpa de sulfito neutra, pulpa de sulfito ácido o pulpa con proceso Organosolv. La pulpa puede ser pulpa de madera de coníferas o madera dura. La pulpa puede ser una pulpa obtenida inmediatamente después de la digestión o una pulpa que fue delignificada después de la digestión o una pulpa que fue delignificada y blanqueada. De acuerdo con la presente invención dichas pulpas no se someten típicamente a hidrólisis alcalina antes de la etapa de hidrólisis i) o la etapa de acidificación ii).

De acuerdo con la presente invención también es posible utilizar material celulósico fibroso obtenido de materiales de plantas lignocelulósicas no madereros tales como algodón, pasto, bagazo, pajas de los cultivos de granos, lino, cáñamo, sisal, abacá o bambú. Generalmente estos materiales de plantas están tratados con una sustancia alcalina para romper el material lignocelulósico en celulosa, lignina y hemicelulosa seguido de la separación de la celulosa de la mezcla. Algunos materiales de plantas con escasa lignina, tales como línteres de algodón o textiles de algodón no necesariamente requieren un tratamiento con una sustancia alcalina. Estos últimos materiales pueden contener más del 90 % de fibras de algodón del material fibroso.

El material celulósico fibroso, tal como pulpa química, preferentemente posee un contenido de lignina menor a número kappa 40, más preferentemente menor a número kappa 30, y más preferentemente menor a número kappa 10.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la microcelulosa producida tiene una distribución estrecha del tamaño de las partículas, en donde el tamaño promedio de la partícula (D50) es 10 - 60  $\mu\text{m}$ , y preferentemente la distribución del tamaño de las partículas (D90) es de forma tal que al menos 90 % por volumen de las partículas tiene un tamaño menor a 250  $\mu\text{m}$ , preferentemente menor a 100  $\mu\text{m}$ . El tamaño de la partícula según se determina en el procedimiento descrito más adelante en la presente memoria que incluye tratamiento ultrasónico lo cual puede causar desaglomeración o desintegración de la muestra.

El material de microcelulosa obtenido mediante el proceso de la invención típicamente tiene un tamaño de partícula promedio entre 8 - 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 10 - 60  $\mu\text{m}$  - según se determina en el procedimiento descrito más adelante en la presente memoria - sin ningún tratamiento mecánico. Es posible refinar la estructura si es necesario un tamaño más fino de partículas. De este modo, el material de microcelulosa obtenido de la hidrólisis, si se desea, puede refinarse para lograr un tamaño de partícula más pequeño utilizando dispositivos apropiados, tales como trituradoras de fricción en donde la refinación es efectuada por piedras de afilar (por ejemplo, la trituradora Masuko), mezcladores de alta tasa de corte o molinos de chorro o homogeneizadores.

Un beneficio del proceso de la invención es que la pureza de la microcelulosa final es moderadamente alta y que el producto pueda lavarse fácilmente para eliminar carbohidratos de bajo peso molecular. La pureza de la celulosa de la microcelulosa lavada puede ser incluso por encima del 97 %.

El rendimiento de la microcelulosa depende de las condiciones del proceso, tales como temperaturas, cantidad de ácido y tiempos de retención de la acidificación y la hidrólisis, así como de la consistencia. Un rendimiento típico es de al menos el 80 %, preferentemente de al menos el 85 % y el rendimiento puede ser incluso del 90 % o más alto.

De acuerdo con la presente invención la microcelulosa puede producirse en cualquier equipo apropiado en donde la mezcla celulosa-ácido no está sujeta a ninguna compresión sustancial, tal como un recipiente equipado con una mezcladora o transportador de tornillo. Este último puede ser un dispositivo continuo vertical o semi-vertical, por ejemplo, digestores M&D, digestor de tornillo vertical/de tipo reactor con un transportador de tornillo. La proporción de compresión, si la hubiera, está típicamente por debajo de 1,5:1, más preferentemente por debajo de 1,2:1. Otros dispositivos pueden ser torres de blanqueo continuo o digestores continuos con tratamiento a contracorriente, por ejemplo, del tipo Kamyr.

La invención se describirá a continuación en mayor detalle con referencia a la Figura 1 y la Figura 2 adjuntas. La Figura 1 muestra una fábrica de pulpa con proceso Kraft que no está integrada a la fabricación de microcelulosa, es decir, representa la técnica anterior, y la Figura 2 muestra una realización de la presente invención en donde una fábrica de pulpa con proceso Kraft está integrada a la fabricación de microcelulosa.

Con referencia a la Figura 1 las astillas se cocinan en un digestor 1. Después el material celulósico fibroso obtenido se lava y se delignifica con oxígeno 2 y se blanquea 3 para producir pulpa blanqueada 4. El material celulósico fibroso obtenido después de la cocción, lavado/delignificación o blanqueado se suministra en un reactor de hidrólisis 6 que produce microcelulosa en reacción de hidrólisis ácida mediante la carga de ácido sulfúrico fresco 5 a la pulpa suministrada, es decir, material fibroso, y se calienta a una temperatura elevada. La mezcla de microcelulosa - hidrolizado producida se lava con agua y el hidrolizado ácido se retira 7 y se obtiene microcelulosa 8. El hidrolizado se neutraliza 9 con cáustico, por ejemplo, en forma de hidróxido sódico (NaOH) 10. Las sustancias disueltas del hidrolizado, por ejemplo, se envían a tratamiento de agua efluente 11 donde se purifica el agua efluente, y se produce sedimento o biogás que luego se puede utilizar para producir energía. Las sustancias disueltas del hidrolizado también pueden utilizarse para producir etanol 12 o químicos 13.

En la cocción Kraft, se envía el licor negro al sistema de recuperación 14 en donde se recuperan productos químicos y energía. La recuperación de una fábrica de madera de coníferas elimina el jabón, acidifica el jabón con al menos ácido sulfúrico y finalmente produce el denominado aceite de resina 15. Debido al desequilibrio entre el sodio y el azufre, es decir, exceso de azufre, se elimina el azufre en forma de sal de Glauber (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 16. Para compensar por las pérdidas de sodio, necesita añadirse cáustico fresco (suplementario) 17 al ciclo de recuperación. La recuperación también produce licor blanco (WL) que se utiliza en la cocción Kraft.

Con referencia a la Figura 2, las astillas se cocinan en un digestor 1. El material celulósico fibroso obtenido se lava luego y se delignifica con oxígeno 2 y se blanquea 3 para producir pulpa blanqueada 4. El material celulósico fibroso obtenido después de la cocción, lavado/delignificación o blanqueado es alimentado en un reactor de hidrólisis 6 que produce microcelulosa. Se carga bisulfito sódico, bisulfato sódico o ácido sulfúrico 22 producido en conjunción con la  
 5 fábrica de pulpa con proceso Kraft en el reactor de hidrólisis ácida 6. Estos ácidos, es decir, bisulfito sódico, bisulfato sódico o ácido sulfúrico 22 se obtienen quemando 19 gases olorosos con contenido de azufre de la fábrica de pulpa para obtener dióxido sulfúrico. Dicho dióxido sulfúrico se puede convertir 20 a bisulfito sódico mediante absorción en un depurador de bisulfito sódico. Se puede hacer bisulfato sódico haciendo reaccionar adicionalmente el bisulfito con un oxidante. El ácido sulfúrico se puede obtener mediante la conversión 20 de dióxido sulfúrico a trióxido de azufre y de allí a ácido sulfúrico. Se puede añadir también simultáneamente ácido sulfúrico fresco 5, si es necesario, también  
 10 a la pulpa alimentada, es decir, material fibroso. La pulpa también se calienta a temperatura elevada. De este modo, mediante esta integración, la cantidad de ácido sulfúrico fresco utilizado en la hidrólisis se puede omitir o es bajo. De manera simultánea, el exceso de azufre en la fábrica de pulpa con proceso Kraft puede llevarse a hidrólisis ya sea en forma de ácido sulfúrico, bisulfato sódico o bisulfito sódico. Para la fábrica de pulpa con proceso Kraft, esto significa que se pierde menos sodio comparado con el proceso que se muestra en la Figura 1. Esto significa que la alimentación de cáustico fresco se puede disminuir en las pulpas con proceso Kraft dado que la producción de microcelulosa utiliza ácidos en forma de azufre suministrados por la fábrica de pulpa con proceso Kraft.

La microcelulosa producida se lava con agua y el hidrolizado ácido se elimina 7 y se obtiene microcelulosa 8. El hidrolizado se neutraliza con cáustico, por ejemplo, en forma de hidróxido sódico fresco 10 o sodio integrado en forma de carbonato sódico 21 del sistema de recuperación 14. Las sustancias disueltas del hidrolizado, por ejemplo, se envían a tratamiento de efluentes 11 en donde el agua efluente se purifica. Las sustancias disueltas del hidrolizado también se pueden utilizar para producir etanol 12 o químicos 13. El hidrolizado también se puede llevar a recuperación 14 de la fábrica de pulpa con proceso Kraft. De ese modo, se puede utilizar el contenido de energía de las sustancias disueltas en el hidrolizado.

El impacto final sobre el equilibrio químico entre la fábrica de pulpa con proceso Kraft y la producción de microcelulosa depende del material bruto de madera que se utiliza en la fábrica de pulpa y de la forma en que se trata el hidrolizado. Por ejemplo, en el caso de madera de coníferas y utilizando el hidrolizado para producir etanol, se puede mejorar tanto la demanda de ácido fresco en la fabricación de microcelulosa como el exceso de azufre en la fábrica de pulpa con proceso Kraft.

Por otra parte, por ejemplo, si el material bruto es madera que contiene sodio, la recuperación de la fábrica de pulpa con proceso Kraft tendrá exceso de sodio. En tal caso, el sodio puede llevarse a la fabricación de microcelulosa en forma de carbonato sódico 21. El carbonato sódico, por ejemplo, se puede obtener mediante la cristalización de licor verde (GL) por evaporación 18. De ese modo, el uso de cáustico fresco 10 en la neutralización del hidrolizado se puede disminuir o eliminar. Asimismo, el exceso de sodio en el ciclo de recuperación de la fábrica de pulpa con proceso Kraft mejoraría.

Además, la producción integrada puede tener utilidades compartidas, por ejemplo, producción de vapor, tratamiento de agua cruda y tratamiento de efluentes.

### Sección experimental

Los siguientes ejemplos para producir microcelulosa describen con mayor detalle el proceso de acuerdo con la invención. Los experimentos de cocción se llevaron a cabo con digestor con baño de aire, fabricado por Haato Oy. El digestor con baño de aire consiste de seis unidades autoclaves separadas, todas con un volumen de 2,5 litros. Las unidades se calientan con aire caliente. El aire se calienta con un resistor eléctrico y el aire calentado se hace circular con un ventilador.

Todos los experimentos de cocción se llevaron a cabo de la siguiente manera. El material de celulosa, pulpa u otro, se colocó en una unidad autoclave. La pulpa en planchas se cortó en piezas cuadradas con borde de aproximadamente 1 - 2 cm previo a la carga en la unidad autoclave. El material de celulosa fresco, por ejemplo, pulpa no blanqueada, se secó hasta lograr una consistencia de 45 - 50 % y luego se homogeneizó con una batidora doméstica Kenwood durante 5 min, previo a la carga en la unidad autoclave. La solución ácida se dosificó después del material de celulosa. Primero se mezcló previamente el ácido con agua desionizada y la solución ácida acuosa se vertió en forma pareja sobre la pulpa. La tapa de la unidad autoclave se cerró y la unidad se calentó a 80 °C. La etapa de pre-calentamiento llevó aproximadamente 20 min en cada prueba. Cuando se alcanzó la temperatura de partida de 80 °C, comenzó la etapa de calentamiento real. La unidad autoclave se calentó en forma controlada con velocidad de calentamiento de 2 °C/min hasta que se alcanzó la temperatura de cocción objetivo. De este modo, el calentamiento, por ejemplo, a 160 °C llevó 40 min y a 175 °C llevó 47,5 min. El tiempo de cocción comenzó, cuando se alcanzó la temperatura de cocción objetivo. La temperatura se mantuvo al valor de temperatura objetivo durante todo el tiempo de cocción. Cuando el tiempo de cocción se completó, la unidad autoclave se quitó inmediatamente y se enfrió con agua fría (temperatura de aproximadamente 10 °C).



La unidad autoclave enfriada se abrió y la mezcla de celulosa se colocó en una bolsa filtro (malla 90). El exceso de solución ácida en la mezcla se eliminó con un secador centrífugo (Fabricante UPO. Tiempo de secado 2 min, velocidad aproximada 2800 rpm). La consistencia después del tratamiento con el secador centrífugo fue 45 - 50 %. El material de celulosa luego se lavó con 3 litros de agua desionizada, primero mezclando la mezcla cuidadosamente durante 5 min y secando la mezcla con secador centrífugo hasta lograr la consistencia de 45 - 50 %. El paso de lavado con agua desionizada se repitió dos veces. El pH en la última (tercera) mezcla acuosa fue de aproximadamente 6 - 7 y el lavado se consideró completo.

El material de celulosa lavado se pesó. Se tomaron tres muestras, cada una de aproximadamente 20 g, se combinaron y se pesaron. Las muestras combinadas se secaron en un horno (105 °C, 24 h). Utilizando el valor de humedad de la muestra se calculó la cantidad total de material de celulosa (absoluta) seco. El rendimiento del proceso se calculó utilizando la cantidad de material de celulosa seco del producto lavado y el material de celulosa seco al comienzo.

Los tamaños de las partículas de los productos de la celulosa se determinaron mediante difracción láser con un Mastersizer 2000 (fabricado por Malvern Instruments Ltd) equipado con una unidad de dispersión húmeda Hydro 2000MU. Las determinaciones se llevaron a cabo de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Una muestra del material celulósico se dispersó en 500 ml de agua destilada. La concentración de la muestra se ajustó de forma tal que la obscuración fue de 10 %. La velocidad de bombeo/agitación de la unidad de dispersión se ajustó a 1500 rpm. La muestra se trató con ultrasónico durante 60 s previo a la medición del tamaño de las partículas. Los tamaños de las partículas se midieron en 3 mediciones secuenciales en intervalos de 60 s. El valor promedio de las tres mediciones se calculó. El fondo se midió cada vez previo a la muestra. El tiempo de medición para cada fondo y para cada medición de la muestra fue de 5 s. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando parámetros Fraunhofer. Más datos de los principios de medición por difracción láser se presentan en la nota de solicitud Mastersizer 2000 MRK 561 (Wet method development for laser diffraction measurements de Malvern Instruments e ISO-13320-1 (1:1999), Particle size analysis - Laser diffraction General Principles.

**Ejemplo 1 Hidrólisis ácida de pulpa blanqueada completamente, dosis de ácido del 0,5 % (de pulpa seca), temperatura de cocción 160 °C**

Una serie de experimentos de hidrólisis se llevaron a cabo con pulpa de madera de coníferas blanqueada completamente. La pulpa se encontraba en planchas (sustancias secas 92,4 %). El procedimiento del experimento 1-1 se describe más adelante. Todos los experimentos se llevaron a cabo de forma similar.

Las piezas de pulpa 324,7 g (planchas, sustancias secas 92,4 %, pulpa seca 300 g) se colocaron en una unidad autoclave de un digestor con baño de aire. Se mezcló previamente ácido sulfúrico 15,3 ml (conc. 1 mol/litro, cantidad de ácido sulfúrico absoluto 1,50 g) y agua 660 ml y se agregó sobre las piezas de pulpa. La consistencia de la mezcla fue de 30 %. La dosificación de ácido sulfúrico de la pulpa (ácido absoluto de pulpa seca) fue del 0,5 %.

La unidad autoclave se cerró y comenzó el calentamiento. El digestor se calentó primeramente hasta alcanzar 80 °C en 20 min y luego comenzó la etapa de calentamiento. La mezcla se calentó con una velocidad de 2 °C/min a 160 °C. Cuando la temperatura alcanzó 160 °C, comenzó el tiempo de cocción. Después de 30 min de cocción, la unidad autoclave se quitó inmediatamente y se enfrió en un baño de agua. La temperatura del baño de agua fue de 10 °C. El producto de reacción se transfirió de la unidad autoclave en una bolsa filtro (malla 90) y se secó con un secador centrífugo (Fabricante UPO. Tiempo de secado 2 min, velocidad aproximada 2800 rpm) y se lavó de acuerdo con el procedimiento de lavado antemencionado. La cantidad de material lavado fue de 573,3 g. La consistencia del material fue de 47,2 %. La cantidad de material seco fue de 270,6 g y el rendimiento del proceso por consiguiente de 90,2 %. Los parámetros y los resultados del ejemplo 1 se presentan en la tabla 1.

**Tabla 1**

Exp.	Dosificación de ácido sulfúrico (%)	Tiempo de cocción (min)	Temperatura de reacción (°C)	Consistencia (%)	Rendimiento (%)	Tamaño de partícula promedio (mm)
1-1	0,5	30	160	30	90	24
1-2	0,5	90	160	30	87	21
1-3	0,5	150	160	30	83	18

La distribución del tamaño de las partículas se determinó con un Malvern Mastersizer 2000, utilizando la unidad de dispersión Hydro 2000 MU. La curva de distribución del tamaño de las partículas del experimento 1-1 se presenta en la Figura 3.

Los resultados de los experimentos en el ejemplo 1 muestran que la hidrólisis con baja concentración ácida a 160 °C produce microcelulosa de buena calidad y homogénea con tamaño promedio de partícula de aproximadamente 20 µm sin ningún tratamiento mecánico. El rendimiento es bueno con tiempo de cocción de 90 min o menor y comienza a disminuir levemente con tiempo de cocción mayor a 90 min.

5 **Ejemplo 2 Hidrólisis ácida de pulpa blanqueada completamente, dosis de ácido del 1,5 %, temperatura de cocción de 160 °C**

Una serie de experimentos de hidrólisis se llevó a cabo con pulpa de madera de coníferas blanqueada completamente, humedad del 10 %. Los parámetros y los resultados del ejemplo 2 se presentan en la tabla 2.

**Tabla 2**

Exp.	Dosificación de ácido sulfúrico	Tiempo de cocción	Temperatura de reacción	Consistencia	Rendimiento	Tamaño de partícula promedio
	(%)	(min)	(°C)	(%)	(%)	(mm)
2-1	1,5	30	160	30	85	18
2-2	1,5	90	160	30	82	19
2-3	1,5	150	160	30	78	16

10

Las curvas de distribución del tamaño de las partículas fueron similares a las del ejemplo 1. Los resultados muestran que la microcelulosa con tamaño promedio de partícula menor a 20 µm se puede producir sin necesidad de tratamiento mecánico. Los resultados muestran que con un tiempo de cocción aumentado el tamaño de las partículas disminuye levemente pero rinde de manera significativa. En comparación con el ejemplo 1, los tamaños promedio de las partículas son menores, pero los rendimientos también son menores.

15

**Ejemplo 3 Hidrólisis ácida de pulpa blanqueada completamente, dosis de ácido del 0,5 %, temperatura de cocción 175 °C**

Una serie de experimentos de hidrólisis se llevó a cabo con pulpa de madera de coníferas blanqueada completamente, humedad del 10 %. Los parámetros y los resultados del ejemplo 3 se presentan en la tabla 3. La curva de distribución del tamaño de las partículas del experimento 3-1 se presenta en la Figura 4.

20

**Tabla 3**

Exp.	Dosificación de ácido sulfúrico	Tiempo de cocción	Temperatura de reacción	Consistencia	Rendimiento	Tamaño de partícula promedio
	(%)	(min)	(°C)	(%)	(%)	(mm)
3-1	0,5	15	175	30	86	21
3-2	0,5	30	175	30	86	20
3-3	0,5	90	175	30	76	18

Los resultados en la tabla 3 muestran que la microcelulosa con tamaño promedio de partícula de aproximadamente 20 µm se puede producir con buen rendimiento con el tiempo de cocción de 30 min o menos. Se observó un menor rendimiento del proceso con el tiempo de cocción de 90 min.

25

**Ejemplo 4 Hidrólisis ácida de pulpa blanqueada completamente, dosis de ácido del 1,5 %, temperatura de cocción 175 °C**

Una serie de experimentos de hidrólisis se llevó a cabo con pulpa de madera de coníferas blanqueada completamente, humedad del 10 %. Los parámetros y los resultados del ejemplo 4 se presentan en la tabla 4.

**Tabla 4**

Exp.	Dosificación de ácido sulfúrico	Tiempo de cocción	Temperatura de reacción	Consistencia	Rendimiento	Tamaño de partícula promedio
	(%)	(min)	(°C)	(%)	(%)	(mm)
4-1	1,5	15	175	30	80	19
4-2	1,5	30	175	30	77	19
4-3	1,5	90	175	30	71	17

5 Los resultados muestran que se puede producir microcelulosa de buena calidad con el tamaño de las partículas menor a 20 µm en el tiempo de cocción de 15 min. El rendimiento del proceso comienza a disminuir en función del tiempo de reacción. Los tiempos cortos de reacción son beneficiosos a altas temperaturas de cocción.

**Ejemplo 5 Hidrólisis ácida de pulpa blanqueada completamente, tiempo de cocción 90 min, temperatura de cocción 140 °C**

10 Un par de experimentos de hidrólisis se llevaron a cabo con pulpa de madera de coníferas blanqueada completamente (humedad del 10 %). Los parámetros y los resultados del ejemplo 5 se presentan en la tabla 5. La curva de distribución del tamaño de las partículas del experimento 5-1 se presenta en la Figura 5 y la curva del experimento 5-2 se presenta en la Figura 6.

**Tabla 5**

Exp.	Dosificación de ácido sulfúrico	Tiempo de cocción	Temperatura de reacción	Consistencia	Rendimiento	Tamaño de partícula promedio
	(%)	(min)	(°C)	(%)	(%)	(mm)
5-1	0,5	90	140	30	92	50
5-2	1,5	90	140	30	89	30

15 Los resultados muestran que a una temperatura de 140 °C la concentración de ácido sulfúrico de 1,5 % es suficiente para obtener microcelulosa de buena calidad con buen rendimiento del proceso. El rendimiento del proceso es bueno con la concentración ácida de 0,5 %, pero la curva de distribución del tamaño de las partículas del Exp 5-1 muestra que existe una población de partículas, con diámetro superior a 100 µm presentes en el producto.

**Ejemplo 6 Hidrólisis ácida de pulpa de pino no blanqueada, dosis de ácido 0,5 %, temperatura 160 °C**

20 Una serie de experimentos de hidrólisis se llevaron a cabo con pulpa de madera de coníferas después de la etapa de cocción. Los parámetros y los resultados del ejemplo 6 se presentan en la tabla 6.

**Tabla 6**

Exp.	Dosificación de ácido sulfúrico	Tiempo de cocción	Temperatura de reacción	Consistencia	Rendimiento	Tamaño de partícula promedio
	(%)	(min)	(°C)	(%)	(%)	(mm)
6-1	0,5	30	160	30	93	40
6-2	0,5	90	160	30	89	32
6-3	0,5	150	160	30	83	21

25 Los resultados muestran que se puede producir microcelulosa de alta calidad utilizando pulpa de pino fresca como materia prima. El rendimiento del proceso es bueno en los Experimentos 6-1 y 6-2 y moderado en el Experimento 6-3. El tamaño promedio de la partícula es el más bajo en los Experimentos 6-3.

**Ejemplo 7 Hidrólisis ácida de pulpa de madera de coníferas no blanqueada, dosis de ácido del 1,5 %, tiempo de cocción 30 min**

Un par de experimentos de hidrólisis se llevaron a cabo con pulpa de madera de coníferas no blanqueada. Los parámetros y los resultados del ejemplo 7 se presentan en la tabla 7.

5

**Tabla 7**

Exp.	Dosificación de ácido sulfúrico	Tiempo de cocción	Temperatura	Consistencia	Rendimiento
	(%)	(min)	(°C)	(%)	(%)
7-1	1,5	30	160	30	91
7-2	1,5	30	175	30	85

Los resultados muestran que la pulpa de madera de coníferas no blanqueada es una materia prima apropiada para la producción de microcelulosa. El tiempo de cocción de 30 min es suficiente.

**Ejemplo 8 Hidrólisis ácida de pulpa blanqueada completamente, temperatura 120 °C**

10 Una serie de experimentos de hidrólisis se llevó a cabo con pulpa de madera de coníferas blanqueada completamente (humedad del 10 %). Los parámetros y los resultados del ejemplo 8 se presentan en la tabla 8. La distribución del tamaño de las partículas del experimento 8-5 se encuentra en la Figura 7.

**Tabla 8**

Exp.	Dosificación de ácido sulfúrico	Tiempo de cocción	Temperatura de reacción	Consistencia	Rendimiento	Tamaño de partícula promedio	Tamaño de partícula, 90%
	(%)	(min)	(°C)	(%)	(%)	(mm)	(mm)
8-1	1,5	150	120	20	97	56	164
8-2	2,0	150	120	20	97	49	134
8-3	1,5	90	120	30	97	55	154
8-4	2,0	90	120	30	97	44	112
8-5	1,5	150	120	30	96	45	115
8-6	2,0	150	120	30	91	41	102

15 Los resultados muestran que cuando la pulpa se cocina a 120 °C incluso durante períodos más largos, el rendimiento de microcelulosa es muy bueno, mayor a 90 %. Para ciertas aplicaciones de microcelulosa el producto obtenido se puede utilizar sin refinar. Más del 10 % de las partículas tiene el tamaño de las partículas mayor a 100 µm y de este modo para ciertas aplicaciones de microcelulosa puede ser necesaria la refinación.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para producir microcelulosa que comprende
  - i) hidrolizar material celulósico fibroso con un ácido a temperatura elevada de al menos 80 °C, en el que la cantidad de ácido es del 0,2 al 10 % en peso seco de la celulosa, o
  - ii) acidificar material celulósico fibroso a un valor de pH de 4 o por debajo de 4, seguido de lavar e hidrolizar el material celulósico lavado a una temperatura elevada de al menos 80 °C con un ácido en una cantidad de como mucho el 0,5 % en peso seco de la celulosa,
- 5 para producir una mezcla de microcelulosa - hidrolizado seguida de separación de la microcelulosa del hidrolizado, en donde la mezcla o el hidrolizado o microcelulosa separados están opcionalmente neutralizados, y en donde la producción de microcelulosa está integrada a la producción de una fábrica de pulpa de forma tal que al menos parte de los productos químicos utilizados en la acidificación, hidrólisis ácida y/o neutralización se produce mediante un proceso de recuperación química integrada de la fábrica de pulpa.
- 10
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la cantidad de ácido en la hidrólisis ácida i) es del 0,2 al 10 %, preferentemente del 0,2 al 5 %, más preferentemente del 0,2 al 2 %, y lo más preferentemente del 0,5 al 1,5 % del peso seco de la celulosa.
- 15
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material celulósico se acidifica en la etapa ii) a un valor de pH de 3 o por debajo de 3, preferentemente entre 1,5 y 2,5.
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la hidrólisis ácida o acidificación se lleva a cabo con un ácido mineral, preferentemente ácido sulfúrico, bisulfato sódico, bisulfito sódico, ácido clorhídrico o ácido nítrico.
- 20
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la hidrólisis ácida o acidificación se lleva a cabo con ácido sulfúrico y/o bisulfato sódico y/o bisulfito sódico en donde al menos parte se produce en el proceso de recuperación químico integrado de la fábrica de pulpa, preferentemente una fábrica de pulpa con proceso Kraft.
- 25
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el bisulfato sódico se obtiene mediante la conversión de dióxido de azufre en gases de combustión de la fábrica de pulpa a bisulfito sódico en un depurador de bisulfato y además a bisulfato sódico mediante un oxidante.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el bisulfito sódico se obtiene mediante la conversión de dióxido de azufre en gases de combustión de la fábrica de pulpa a bisulfito sódico en un depurador de bisulfito.
- 30
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el ácido sulfúrico se obtiene mediante la conversión de dióxido de azufre en gases de combustión de la fábrica de pulpa a ácido sulfúrico.
9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la neutralización de la mezcla de microcelulosa - hidrolizado o hidrolizado o microcelulosa se lleva a cabo mediante hidróxido sódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, hidróxido potásico o hidróxido magnésico.
- 35
10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la neutralización de la mezcla de microcelulosa - hidrolizado o hidrolizado o microcelulosa se lleva a cabo mediante hidróxido sódico, carbonato sódico o bicarbonato sódico en donde al menos parte se produce en el proceso de recuperación químico integrado de la fábrica de pulpa.
- 40
11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el hidrolizado separado o el hidrolizado neutralizado se devuelve al menos parcialmente al proceso de recuperación químico integrado de la fábrica de pulpa para producir energía.
12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la hidrólisis se lleva a cabo a una temperatura de al menos 100 °C, preferentemente entre 100 y 185 °C, más preferentemente entre 120 y 180 °C, y lo más preferentemente entre 120 y 160 °C.
- 45
13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la hidrólisis se lleva a cabo en un reactor sin compresión esencial, estando la proporción de compresión del reactor preferentemente por debajo de 1,5:1, más preferentemente por debajo de 1,2:1.

## ES 2 708 991 T3

14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la consistencia de la celulosa en la hidrólisis es del 3 al 50 %, preferentemente del 8 al 50 %, más preferentemente del 15 al 50 %, aún más preferentemente del 20 al 50 %, y lo más preferentemente del 25 al 45 % del peso seco de la celulosa.
- 5 15. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el tiempo de la hidrólisis es de 5 a 240 minutos, preferentemente de 5 a 180 minutos, más preferentemente de 15 a 150 minutos.
- 10 16. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde la entrada de energía mecánica durante la hidrólisis se lleva a cabo para asegurar la que la distribución química y de temperatura sean parejas y sin corte mecánico esencial y desfibrado de la matriz celulosa, preferentemente como máximo 20 kWh por tonelada de celulosa seca, más preferentemente como máximo 10 kWh por tonelada de celulosa seca, y más preferentemente entre 1 y 5 kWh por tonelada de celulosa seca.
17. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde el material celulósico fibroso y el ácido se mezclan uno con otro.
18. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en donde el material celulósico fibroso deriva de material de plantas de madera, tales como madera de coníferas o maderas duras.
- 15 19. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en donde el material celulósico fibroso comprende pulpa química blanqueada o no blanqueada, tales como pulpa con proceso Kraft, pulpa a la soda-AQ, pulpa de sulfito, pulpa de sulfito neutra, pulpa de sulfito ácido o pulpa con proceso Organosolv, preferentemente pulpa con proceso Kraft.
- 20 20. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en donde el material celulósico fibroso, tales como pulpa química posee un contenido de lignina menor a número kappa 100, preferentemente menor a número kappa 40, más preferentemente menor a número kappa 30, y lo más preferentemente menor a número kappa 10.
21. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en donde el material celulósico fibroso deriva de material de plantas no madereras, tales como algodón, pasto, bagazo, pajas de los cultivos de granos, lino, cáñamo, sisal, abacá o bambú.
- 25 22. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en donde la microcelulosa producida tiene un tamaño de partícula promedio de 8 - 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente 10 - 60  $\mu\text{m}$ , y preferentemente la distribución del tamaño de las partículas es de forma tal que al menos el 90 % por volumen de las partículas tiene un tamaño por debajo de 250  $\mu\text{m}$ , preferentemente por debajo de 100  $\mu\text{m}$ .

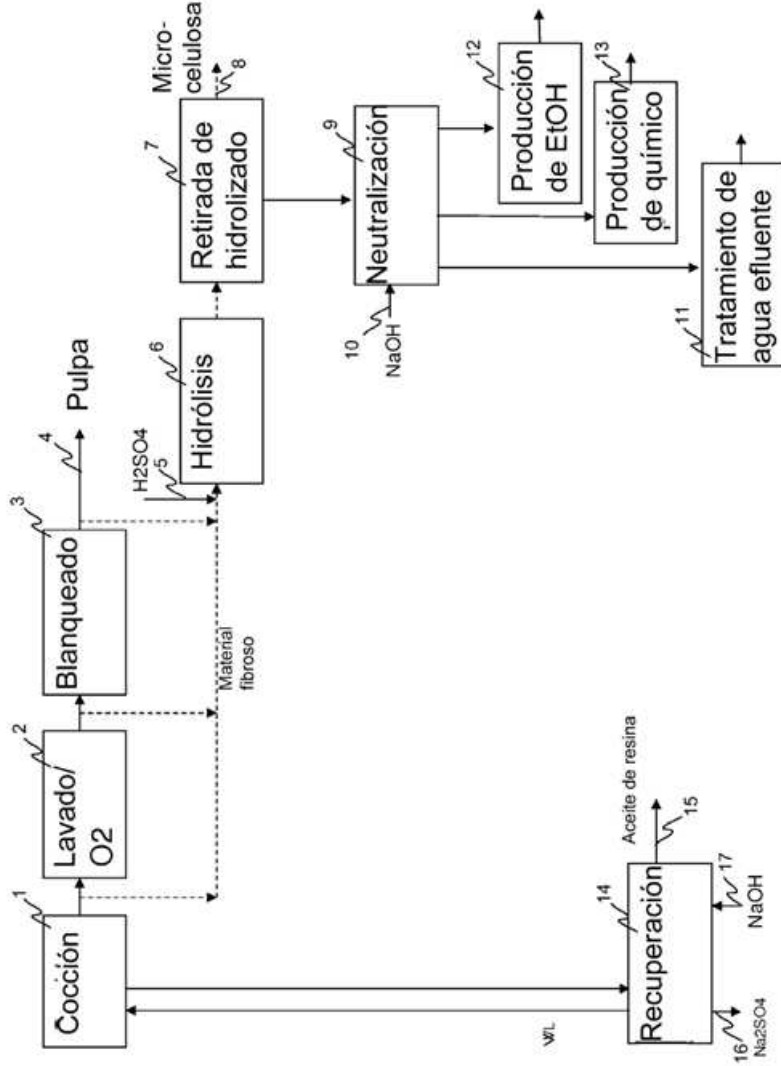


Figura 1

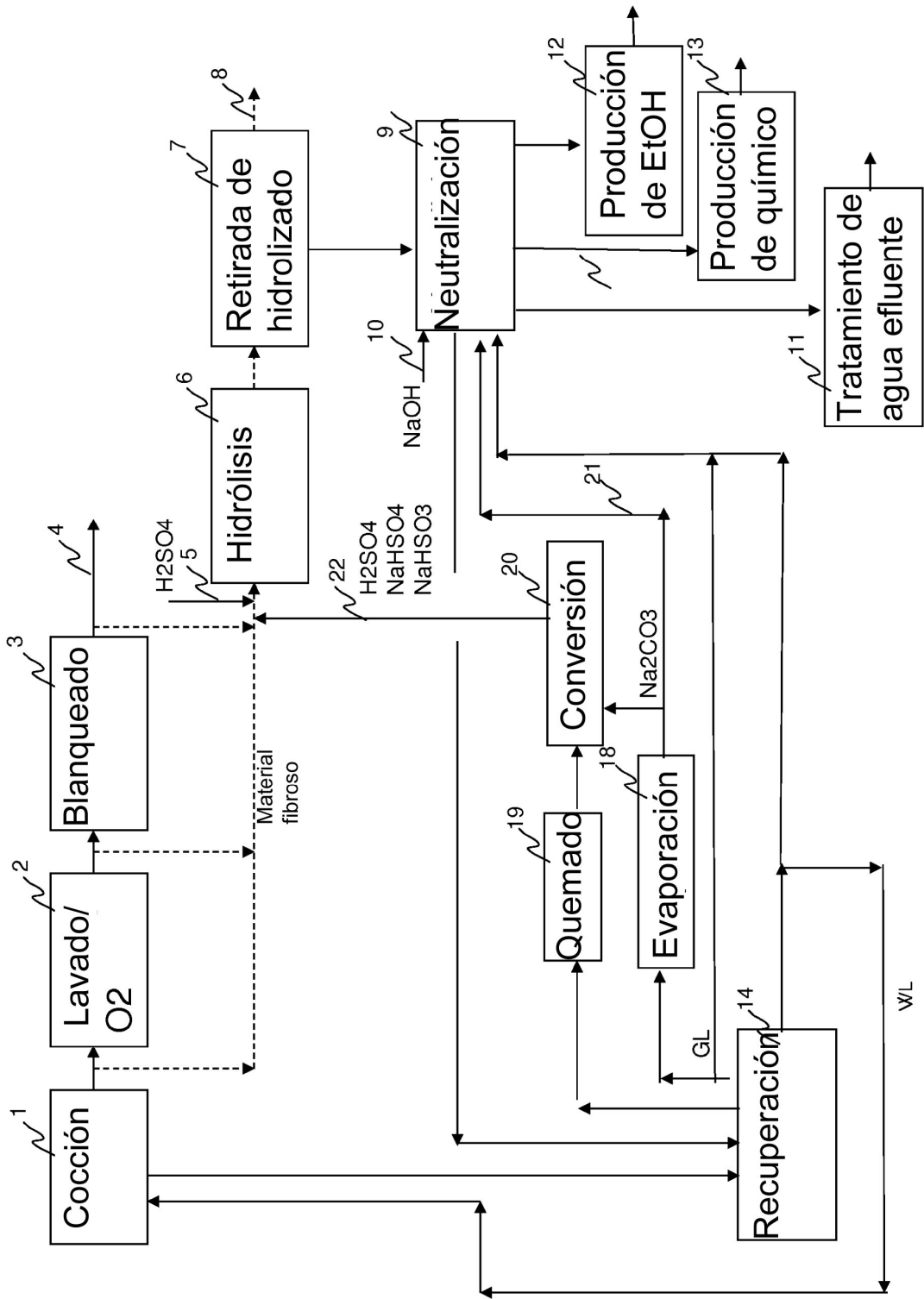


Figura 2



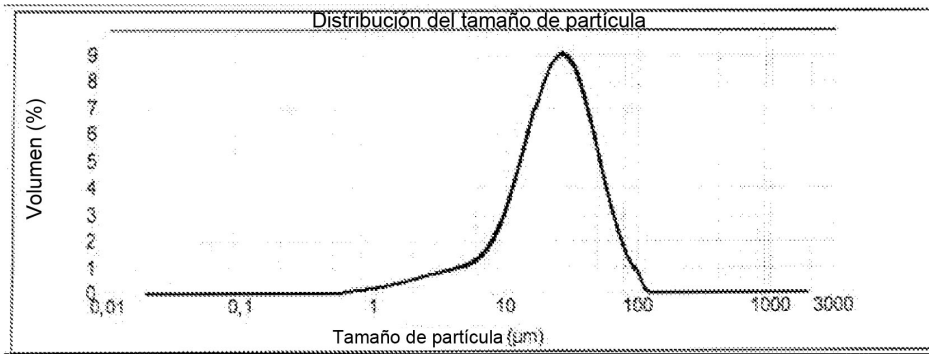


Figura 3

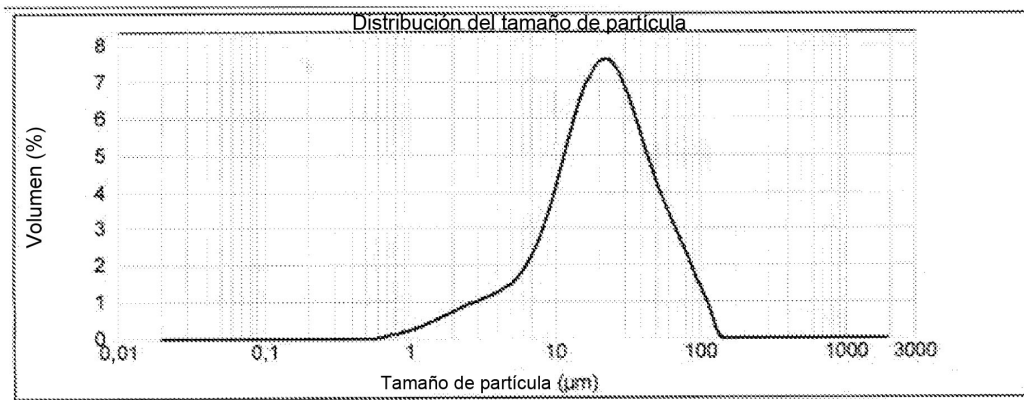


Figura 4

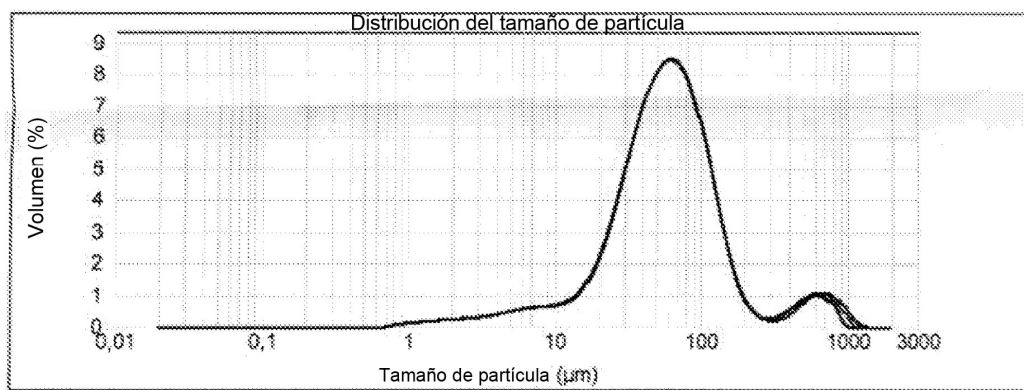


Figura 5

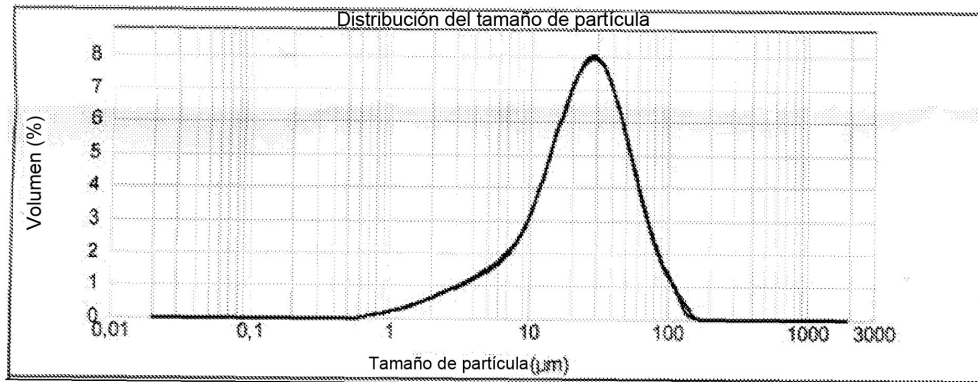


Figura 6

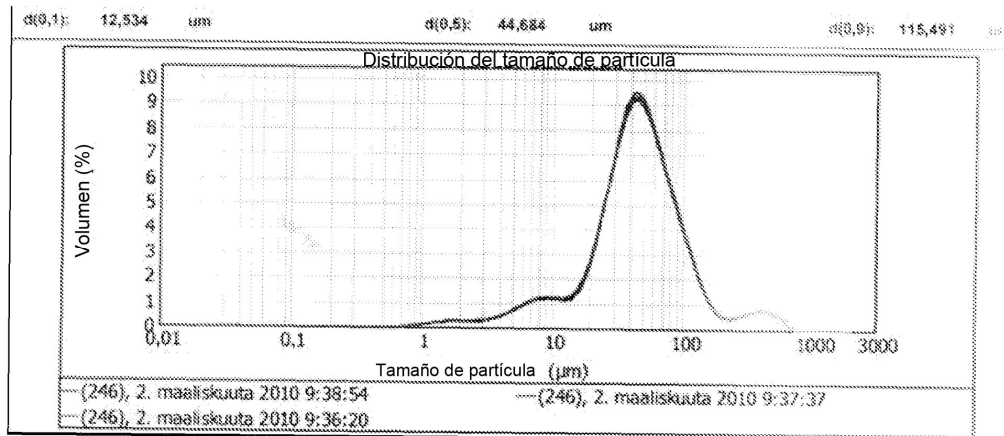


Figura 7