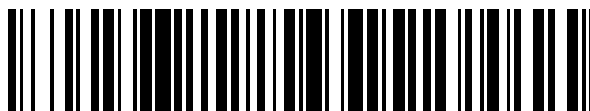


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 950**

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/FI2011/050527**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2011 WO11154601**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2011 E 11729642 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2576630**

54 Título: **Método novedoso para producir microcelulosa**

30 Prioridad:

07.06.2010 FI 20105641

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

25.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 720 950 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método novedoso para producir microcelulosa

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para preparar microcelulosa mediante hidrólisis con ácido débil de material celulósico fibroso.

Antecedentes de la invención

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

Se han propuesto varios métodos en la bibliografía de patentes para producir microcelulosa.

15 El documento US 2 978 446 describe la producción de celulosa con DP (grado de polimerización) nivelado mediante hidrólisis con ácido y tratamiento mecánico. La celulosa se hidroliza con ebullición en ácido clorhídrico (HCl) 2,5 normal. La concentración de ácido es por tanto del 9% y la temperatura aproximadamente de 105°C. La consistencia de la pulpa y la cantidad de ácido añadido no se especifican. La celulosa hidrolizada requiere disgregación mecánica en medio acuoso.

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

20 El documento US 3 954 727 da a conocer un método para producir celulosa microcristalina hidrolizando celulosa con ácido sulfúrico diluido a una temperatura desde 120 hasta 160°C. El ácido sulfúrico diluido al que se añade la celulosa tiene una concentración del 1% y la masa de celulosa-ácido tiene una concentración del 5%. Por tanto, la consistencia de la pulpa es baja y la cantidad de ácido basada en el peso seco de la celulosa es alta.

25 El documento US 7 037 405 describe un método en el que se pone en contacto material de pulpa sin procesar con ácido y se calienta a temperatura elevada y luego se trata mecánicamente. Se menciona que una concentración de ácido adecuada es del 1 - 5% de la mezcla, una consistencia de la pulpa adecuada del 3 - 50%, un intervalo de temperatura adecuado de 80 - 120°C y un tiempo de reacción adecuado de 30 min - 4 h. Tras la hidrólisis con ácido la mezcla de pulpa se trata mecánicamente para disgregar las fibras. Preferiblemente la etapa de procedimiento de disgregación mecánica corta las partículas de celulosa cristalina en un tamaño micrométrico que oscila entre un tamaño de aproximadamente 1 y 10 micrómetros. El procedimiento del documento US 7 037 405 se ve afectado por un procedimiento de producción complicado. Se requiere una etapa de disgregación mecánica tras la hidrólisis con ácido. Esta fase requiere en producción una unidad de refinado costosa y una energía de refinado de 5 - 100 kWh/ton.

35 El documento US 6 228 213 da a conocer un procedimiento para producir celulosa microcristalina añadiendo una disolución de ácido a celulosa y alimentando la disolución de ácido y celulosa a través de una extrusora, en la que la celulosa experimenta hidrólisis con ácido y forma celulosa microcristalina. La temperatura del mandril de la extrusora durante la hidrólisis es desde 80 hasta 200°C. Debido a la temperatura de la extrusora y la presión creada por la boquilla o husillo de la extrusora, la celulosa se funde en la extrusora, lo que permite un contacto más íntimo entre la celulosa y el ácido. La razón de compresión del husillo de la extrusora es de entre 1,5:1 y 3:1, preferiblemente de aproximadamente 3:1. Las desventajas con las extrusoras son que son caras, los costes de mantenimiento son bastante altos y requieren un alto aporte de energía mecánica, por estimación al menos 100 kWh, normalmente al menos 150 kWh por tonelada seca de celulosa (se excluye la entrada de energía de calentamiento).

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

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

45 También se usa hidrólisis con ácido en la producción de pulpa para disolver, por ejemplo en la cocción con bisulfito ácido y como etapa de hidrólisis previa en el proceso Kraft. La cocción con bisulfito ácido se describe por ejemplo en Rydholm, S.E., Pulping Processes, págs. 649 a 672. El documento US 5 589 033 describe un proceso Kraft con hidrólisis previa de material celulósico que contiene lignina (es decir, astillas de madera) a 100 - 160°C para maderas blandas y a 120 - 180°C para maderas duras durante 10 - 200 min. A la etapa de hidrólisis previa le siguen la neutralización y la cocción de Kraft alcalina. El producto final es una pulpa con alta pureza de celulosa alfa y puede usarse como pulpa para disolver. La pulpa para disolver tiene una estructura fibrosa con una longitud de fibra de normalmente 0,5 mm a 2,5 mm dependiente de la materia prima de madera. Por tanto, las dimensiones físicas son mucho más grandes que las de la microcelulosa.

En vista de los procedimientos descritos anteriormente para producir microcelulosa, existe la necesidad de un procedimiento incluso más eficaz y económico para producir microcelulosa.

Sumario de la invención

5 Según la presente invención, se encontró sorprendentemente que puede producirse una microcelulosa de alta calidad con distribución de tamaño de partícula estrecha a partir de material celulósico fibroso mediante hidrólisis con ácido suave a una alta consistencia desde el 15 hasta el 50% en peso seco de la celulosa y una alta temperatura de al menos 140°C, siendo la cantidad de ácido desde el 0,2 hasta el 2% en peso seco de la celulosa, y la hidrólisis se realiza en un reactor sin compresión esencial, estando la razón de compresión del reactor por debajo de 1,2:1. La distribución de tamaño de partícula puede controlarse fácilmente variando las condiciones de la hidrólisis con ácido suave.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra la curva de distribución de tamaño de partícula de microcelulosa producida según la presente invención a 160°C y una dosis de ácido del 0,5%,
la figura 2 muestra la curva de distribución de tamaño de partícula de microcelulosa producida según la presente invención a 175°C y una dosis de ácido del 0,5%,
la figura 3 muestra la curva de distribución de tamaño de partícula de microcelulosa producida según la presente invención a 140°C y una dosis de ácido del 0,5%,
la figura 4 muestra la curva de distribución de tamaño de partícula de microcelulosa producida según la presente invención a 140°C y una dosis de ácido del 1,5%, y
20 la figura 5 muestra la curva de distribución de tamaño de partícula de microcelulosa producida a 120°C y una dosis de ácido del 1,5% que no representa la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Según la presente invención se proporciona un procedimiento para producir microcelulosa que comprende someter material celulósico fibroso a hidrólisis con ácido a una temperatura de al menos 140°C y a una consistencia desde el 15 hasta el 50% en peso seco de la celulosa, en el que la cantidad de ácido añadido es desde el 0,2 hasta el 2% en peso seco de la celulosa, y en el que la hidrólisis se realiza en un reactor sin compresión esencial, estando la razón de compresión del reactor por debajo de 1,2:1.

Tal como se usa en esta memoria descriptiva, el término "microcelulosa" incluye celulosa microcristalina MCC, pero se refiere también a productos similares que no son totalmente cristalinos, sino que contienen algunas regiones amorfas. La microcelulosa de la presente invención tiene normalmente un contenido en hemicelulosa de aproximadamente el 0 al 10%, preferiblemente del 0,5 al 7%, más preferiblemente del 1 al 5% en peso medido mediante métodos de análisis de hidratos de carbono típicos (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).

35 Ácidos adecuados para la hidrólisis son ácidos tanto orgánicos como inorgánicos. El ácido orgánico puede ser, por ejemplo, ácido fórmico o ácido acético. Se prefieren ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, bisulfato de sodio o bisulfito de sodio. También pueden usarse mezclas de dos o más de estos ácidos. Un ácido mineral preferido es ácido sulfúrico.

La hidrólisis se realiza en un reactor sin compresión esencial, estando la razón de compresión del reactor preferiblemente por debajo de 1,2:1.

La temperatura de hidrólisis es preferiblemente de entre 140 y 185°C, más preferiblemente entre 150 y 180°C y lo más preferiblemente entre 155 y 175°C.

La consistencia del material celulósico durante la hidrólisis es desde el 15 hasta el 50%, incluso más preferiblemente desde el 20 hasta el 50% y lo más preferiblemente desde el 25 hasta el 45% en peso seco de la celulosa.

45 El tiempo de hidrólisis es preferiblemente desde 5 hasta 180 minutos, más preferiblemente desde 15 hasta 150 minutos.

Preferiblemente el aporte de energía mecánica durante la hidrólisis se proporciona para garantizar una distribución uniforme de temperatura y productos químicos y esencialmente sin corte mecánico ni desfibración mecánica de la matriz de celulosa, preferiblemente como máximo 20 kWh por tonelada seca de celulosa, más preferiblemente como máximo 10 kWh por tonelada seca de celulosa y lo más preferiblemente entre 1 y 5 kWh por tonelada seca de celulosa.

Según la invención, el material celulósico fibroso y el ácido se ponen en contacto entre sí, preferiblemente mediante mezclado.

5 Tras la hidrólisis, la mezcla de microcelulosa – hidrolizado obtenida, si es necesario, puede neutralizarse, o la microcelulosa puede separarse del hidrolizado. La microcelulosa separada puede lavarse y la microcelulosa separada o lavada puede neutralizarse. Además, el ácido hidrolizado puede neutralizarse. Por ejemplo, pueden usarse carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio o hidróxido de sodio para la neutralización. El hidrolizado es rico en productos de hidrólisis de hemicelulosa, tales como xilosa y glucosa, y puede usarse para la producción de etanol.

10 Se ha observado que puede producirse material de microcelulosa con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 8 - 100 μm , preferiblemente 10 - 60 μm , más preferiblemente 15 - 30 μm , tal como se determina mediante el procedimiento descrito posteriormente en esta memoria descriptiva, a partir de material celulósico fibroso mediante hidrólisis con ácido suave a una consistencia de al menos el 8% y a una temperatura de al menos 140°C sin una etapa de disgregación posterior. Una característica esencial de la presente invención es la alta consistencia del material celulósico, que es preferiblemente de al menos el 20% en peso seco de la celulosa. La alta consistencia aumenta la concentración de los productos químicos, lo que tiene un efecto favorable sobre la velocidad de reacción. Además, la demanda de calentamiento será inferior.

15 El material celulósico fibroso usado como material de partida en el procedimiento de la presente invención puede ser cualquier material celulósico que pueda hidrolizarse en las condiciones especificadas. El material celulósico fibroso no tiene que ser necesariamente un material celulósico puro, sino que puede contener también otros materiales tales como lignina.

20 El contenido en lignina del material celulósico fibroso es preferiblemente de como máximo el 5%, más preferiblemente como máximo el 2%, lo más preferiblemente como máximo el 1%.

25 El material de partida celulósico fibroso tiene normalmente un contenido en hemicelulosa de aproximadamente el 3 al 15%, preferiblemente del 5 al 10% en peso medido mediante métodos de análisis de hidratos de carbono típicos (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).

La longitud de las fibras de la materia prima celulósica fibrosa es preferiblemente de 5 - 0,2 mm. Para materiales celulósicos fibrosos no leñosos, tales como algodón, la longitud de las fibras puede ser de más de 5 mm.

30 El material celulósico fibroso puede derivarse de material vegetal leñoso, tal como maderas blandas o maderas duras.

35 Un material celulósico fibroso preferido es una pulpa química blanqueada o sin blanquear, tal como pulpa Kraft, pulpa a la sosa-AQ, pulpa de sulfito, pulpa de sulfito neutra, pulpa de sulfito ácida o una pulpa organosolv. La pulpa puede ser pulpa de madera blanda o pulpa de madera dura. La pulpa puede ser una pulpa obtenida inmediatamente tras la digestión o una pulpa que se ha deslignificado tras la digestión o una pulpa que se ha deslignificado y blanqueado. Una pulpa deslignificada preferida es una pulpa deslignificada con O_2 . Una pulpa preferida es una pulpa completamente blanqueada.

40 Según la presente invención, también es posible usar material celulósico fibroso obtenido de materiales vegetales lignocelulósicos no leñosos tales como algodón, hierba, bagazo, pajas de cultivo de cereales, lino, cáñamo, sisal, abacá o bambú. Habitualmente, estos materiales vegetales se tratan con una sustancia alcalina para romper el material lignocelulósico en celulosa, lignina y hemicelulosa seguido por separación de la celulosa de la mezcla. Algunos materiales vegetales pobres en lignina, tales como línteres de algodón o materiales textiles de algodón no requieren necesariamente un tratamiento con una sustancia alcalina. Estos últimos materiales pueden contener más del 90% de fibras de algodón del material fibroso.

45 El material celulósico fibroso, tal como pulpa química, tiene preferiblemente un contenido en lignina de índice Kappa menor de 40, más preferiblemente índice Kappa menor de 30 y lo más preferiblemente índice Kappa menor de 10.

50 Según una realización preferida de la invención, la microcelulosa producida tiene una distribución de tamaño de partícula estrecha, en la que el tamaño de partícula promedio (D50) es de 10 - 60 μm , más preferiblemente 15 - 30 μm y preferiblemente la distribución de tamaño de partícula (D90) es tal que al menos el 90% en volumen de las partículas tienen un tamaño de menos de 100 μm . El tamaño de partícula se determinó mediante el procedimiento descrito posteriormente en esta memoria descriptiva, procedimiento que incluye tratamiento con ultrasonidos que puede provocar desaglomeración o disgregación de la muestra.

55 El material de microcelulosa obtenido mediante el procedimiento de la invención tiene normalmente un tamaño de partícula promedio de entre 8 - 100 μm , preferiblemente entre 10 - 60 μm y más preferiblemente entre 15 - 30 μm , tal como se determina mediante el procedimiento descrito posteriormente en esta memoria descriptiva, sin ningún tratamiento mecánico. Es posible refinar la estructura si se requiere un tamaño de partícula más fino. Por tanto, el material de microcelulosa obtenido a partir de la hidrólisis, si se desea, puede refinarse a un tamaño de partícula

más pequeño mediante dispositivos adecuados, tales como trituradoras de fricción en las que el refinado se ve afectado por las piedras de trituración (por ejemplo, trituradora Masuko), mezcladoras de alta cizalladura o molinos de chorro.

5 Un beneficio del procedimiento de la invención es que la pureza de la microcelulosa final es moderadamente alta y que el producto puede lavarse fácilmente para eliminar hidratos de carbono de bajo peso molecular. La pureza de celulosa de la microcelulosa lavada puede ser incluso mayor del 97%.

El rendimiento de la microcelulosa depende de las condiciones de la hidrólisis, tales como temperatura, cantidad de ácido y tiempo de hidrólisis, así como consistencia. Un rendimiento típico es de al menos el 80%, preferiblemente al menos el 85% y el rendimiento puede ser incluso del 90% o mayor.

10 Según la presente invención, la microcelulosa puede producirse en cualquier equipo adecuado en el que la mezcla de celulosa-ácido no se somete a ninguna compresión sustancial, tal como un recipiente equipado con una mezcladora o transportador de tornillo. Este último puede ser un dispositivo del tipo vertical continuo o semivertical, por ejemplo digestores M&D, digestor de tornillo vertical/reactor que tienen un transportador de tornillo. La razón de compresión está por debajo de 1,2:1. Otros dispositivos pueden ser torres de blanqueamiento continuas o digestores
15 continuos de flujo descendente, por ejemplo de tipo Kamyr.

Sección experimental

Los siguientes ejemplos para producir microcelulosa describen el procedimiento según invención. Los experimentos de cocción se realizaron con un digestor de baño de aire, fabricado por Haato Oy. El digestor de baño de aire
20 consiste en seis unidades de autoclave diferenciadas, que tienen todas un volumen de 2,5 litros. Las unidades se calientan con aire caliente. El aire se calienta con una resistencia eléctrica y el aire calentado se hace circular con un ventilador.

Todos los experimentos de cocción se realizaron de la siguiente manera. El material de celulosa, pulpa u otro se puso en una unidad de autoclave. La pulpa en láminas empacadas se cortó en trozos cuadrados con un borde de aproximadamente 1 - 2 cm antes de cargar en la unidad de autoclave. Se secó material de celulosa reciente, por
25 ejemplo pulpa sin blanquear, hasta una consistencia del 45 - 50% y luego se homogeneizó con una mezcladora doméstica Kenwood durante 5 min, antes de cargar en la unidad de autoclave. Se dosificó la disolución de ácido tras el material de celulosa. Se mezcló previamente el ácido con agua desionizada y se vertió la disolución de ácido acuosa uniformemente sobre la pulpa. Se cerró la tapa de la unidad de autoclave y se calentó la unidad hasta 80°C. La fase de calentamiento previo tardó aproximadamente 20 min en cada prueba. Cuando se hubo alcanzado la temperatura de inicio de 80°C, comenzó la fase de calentamiento real. Se calentó la unidad de autoclave de una
30 manera controlada con una velocidad de calentamiento de 2°C/min hasta que se hubo alcanzado el objetivo de temperatura de cocción. Por tanto, el calentamiento hasta 160°C tardó 40 min y hasta 175°C tardó 47,5 min. El tiempo de cocción se inició cuando se hubo alcanzado la temperatura de cocción objetivo. La temperatura se mantuvo al valor de temperatura objetivo durante todo el tiempo de cocción. Cuando se completó el tiempo de cocción, se retiró inmediatamente la unidad de autoclave y se enfrió con agua fría (temperatura de aproximadamente 10°C).
35

Se abrió la unidad de autoclave enfriada y se puso la mezcla de celulosa en una bolsa de filtro (malla 90). Se eliminó la disolución de ácido en exceso en la mezcla con una secadora centrifugadora (fabricante UPO. Tiempo de secado de 2 min, velocidad de aproximadamente 2800 rpm). La consistencia tras el tratamiento con secadora centrifugadora era del 45 - 50%. Entonces se lavó el material de celulosa con 3 libros de agua desionizada, mezclando en primer
40 lugar la mezcla suavemente durante 5 min y secando la mezcla con la secadora centrifugadora hasta una consistencia del 45 - 50%. La etapa de lavado con agua desionizada se repitió dos veces. El pH en la última mezcla acuosa (tercera) era de aproximadamente 6 - 7 y se consideró que se completó el lavado.

Se pesó el material de celulosa lavado. Se tomaron muestras, cada una de aproximadamente 20 g, se combinaron y se pesaron. Se secaron las muestras combinadas en un horno (105°C, 24 h). Usando el valor de humedad de la muestra, se calculó la cantidad total de material de celulosa seco (absoluto). Se calculó el rendimiento del procedimiento usando la cantidad de material de celulosa seco del producto lavado y el material de celulosa seco al
45 inicio.

Se determinaron los tamaños de partícula de los productos de celulosa mediante difracción de láser con un instrumento Mastersizer 2000 (fabricado por Malvern Instruments Ltd.) equipado con una unidad de dispersión en húmedo Hydro 2000MU. Se realizaron las determinaciones según el siguiente procedimiento: Se dispersó una muestra del material celulósico en 500 ml de agua destilada. Se ajustó la concentración de la muestra de una manera en la que el oscurecimiento era del 10%. Se ajustó la velocidad de agitación/bomba de la unidad de dispersión a 1500 rpm. Se trató la muestra con ultrasonidos durante 60 s antes de la medición del tamaño de
50 partícula. Se midieron los tamaños de partícula en 3 mediciones secuenciales en intervalos de 60 s. Se calculó el valor promedio de tres mediciones. Se midió el fondo cada vez antes de la muestra. El tiempo de medición para cada fondo y cada medición de muestra fue de 5 s. Se realizaron las mediciones usando parámetros de Fraunhofer. Se presentan más datos para los principios de medición de difracción de láser en la nota de aplicación de Master
55

sizer 2000 MRK 561 (Wet method development for laser diffraction measurements) de Malvern Instruments y la norma ISO-13320-1 (1:1999), Particle size analysis – Laser diffraction General Principles.

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

5 Se realizó una serie de experimentos de hidrólisis con pulpa de madera blanda completamente blanqueada. La pulpa estaba en láminas empacadas (sustancias secas al 92,4%). El procedimiento del experimento 1-1 se describe a continuación. Todos los experimentos se realizaron de manera similar.

10 Se pusieron trozos de pulpa de 324,7 g (láminas empacadas, sustancias secas al 92,4%, 300 g de pulpa seca) en una unidad de autoclave de un digestor de baño de aire. Se mezclaron previamente 15,3 ml de ácido sulfúrico (conc. 1 mol/litro, cantidad de ácido sulfúrico absoluto de 1,50 g) y 660 ml de agua y se les añadieron los trozos de pulpa. La consistencia de la mezcla era del 30%. La dosificación de ácido sulfúrico de la pulpa (ácido absoluto de pulpa seca) era del 0,5%.

15 Se cerró la unidad de autoclave y se inició el calentamiento. En primer lugar, se calentó el digestor hasta 80°C en 20 min y luego se inició la fase de calentamiento. Se calentó la mezcla con una velocidad de 2°C/min hasta 160°C. Cuando la temperatura alcanzó 160°C, se inició el tiempo de cocción. Tras 30 min de cocción, se retiró inmediatamente la unidad de autoclave y se enfrió en un baño de agua. La temperatura del baño de agua era de 10°C. Se transfirió el producto de reacción de la unidad de autoclave a una bolsa de filtro (malla 90) y se secó con una secadora centrifugadora (fabricante UPO. Tiempo de secado de 2 min, velocidad de aproximadamente 2800 rpm) y se lavó según el procedimiento de lavado mencionado anteriormente. La cantidad de material lavado fue de 573,3 g. La consistencia del material fue del 47,2%. La cantidad de material seco fue de 270,6 g y el rendimiento del procedimiento por tanto del 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 (µm)
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

25 Se determinó la distribución de tamaño de partícula con un instrumento Malvern Mastersizer 2000, usando la unidad de dispersión Hydro 2000 MU. La curva de distribución de tamaño de partícula del experimento 1-1 se presenta en la figura 1.

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

30 **Ejemplo 2 Hidrólisis con ácido de pulpa completamente blanqueada, dosificación de ácido del 1,5%, temperatura de cocción de 160°C**

Se realizó una serie de experimentos de hidrólisis con pulpa de madera blanda completamente blanqueada, 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 (min)	Temperatura de reacción (°C)	Consistencia (%)	Rendimiento (%)	Tamaño de partícula promedio (µm)
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

35 Las curvas de distribución de tamaño de partículas eran similares a las del ejemplo 1. Los resultados muestran que puede producirse microcelulosa con un tamaño de partícula promedio por debajo de 20 µm sin la necesidad de tratamiento mecánico. Los resultados muestran que con un tiempo de cocción aumentado disminuye el tamaño de partícula ligeramente pero el rendimiento significativamente. En comparación con el ejemplo 1, los tamaños de partícula promedio son inferiores, pero los rendimientos son también inferiores.

40 **Ejemplo 3 Hidrólisis con ácido de pulpa completamente blanqueada, dosificación de ácido del 0,5%, temperatura de cocción de 175°C**

ES 2 720 950 T3

Se realizó una serie de experimentos de hidrólisis con pulpa de madera blanda completamente blanqueada, humedad del 10%. Los parámetros y los resultados del ejemplo 3 se presentan en la tabla 3. La curva de distribución de tamaño de partícula del experimento 3-1 se presenta en la figura 2.

Tabla 3

Exp.	Dosificación de ácido sulfúrico	Tiempo de cocción	Temperatura	Consistencia	Rendimiento	Tamaño de partícula promedio
	(%)	(min)	(°C)	(%)	(%)	(μm)
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

- 5 Los resultados de la tabla 3 muestran que puede producirse microcelulosa con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 20 μm con buen rendimiento con un tiempo de cocción de 30 min o menos. Se observó un rendimiento disminuido del procedimiento con un tiempo de cocción de 90 min.

Ejemplo 4 Hidrólisis con ácido de pulpa completamente blanqueada, dosificación de ácido del 1,5%, temperatura de cocción de 175°C

- 10 Se realizó una serie de experimentos de hidrólisis con pulpa de madera blanda completamente blanqueada, 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	Consistencia	Rendimiento	Tamaño de partícula promedio
	(%)	(min)	(°C)	(%)	(%)	(μm)
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

- 15 Los resultados muestran que puede producirse microcelulosa de buena calidad con un tamaño de partícula por debajo de 20 μm en un tiempo de cocción de 15 min. El rendimiento del procedimiento comienza a disminuir en función del tiempo de reacción. Tiempos de reacción cortos son beneficiosos a altas temperaturas de cocción.

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

- 20 Se realizaron un par de experimentos de hidrólisis con pulpa de madera blanda completamente blanqueada (humedad del 10%). Los parámetros y los resultados del ejemplo 5 se presentan en la tabla 5. La curva de distribución de tamaño de partícula del experimento 5-1 se presenta en la figura 3 y la curva del experimento 5-2 se presenta en la figura 4.

Tabla 5

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

- 25 Los resultados muestran que una temperatura de 140°C, concentración de ácido sulfúrico del 1,5%, es suficiente para lograr una microcelulosa de buena calidad con buen rendimiento del procedimiento. El rendimiento del procedimiento es bueno con una concentración de ácido del 0,5%, pero la curva de distribución de tamaño de partícula del experimento 5-1 muestra que hay una población de partículas con diámetro por encima de 100 μm presentes en el producto.

Ejemplo 6 Hidrólisis con ácido de pulpa de pino sin blanquear, dosificación de ácido del 0,5%, temperatura de 160°C

- 30 Se realizó una serie de experimentos de hidrólisis con pulpa de madera blanda tras la fase 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	Consistencia	Rendimiento	Tamaño de partícula promedio
	(%)	(min)	(°C)	(%)	(%)	(µm)
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

Los resultados muestran que puede producirse microcelulosa de alta calidad usando pulpa de madera blanda reciente como materia prima. El rendimiento del procedimiento es bueno en los experimentos 6-1 y 6-2 y moderado en el experimento 6-3. El tamaño de partícula promedio es el más bajo en el experimento 6-3.

5 **Ejemplo 7 Hidrólisis con ácido de pulpa de madera blanda sin blanquear, dosificación de ácido del 1,5%, tiempo de cocción de 30 min**

Se realizaron un par de experimentos de hidrólisis con pulpa de madera blanda sin blanquear. Los parámetros y los resultados del ejemplo 7 se presentan en la tabla 7.

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

10 Los resultados muestran que la pulpa de madera blanda sin blanquear es una materia prima adecuada para la producción de microcelulosa. Un tiempo de cocción de 30 min es suficiente.

Ejemplo 8 Ejemplo comparativo. Hidrólisis con ácido de pulpa completamente blanqueada, temperatura de 120°C

15 Se realizó una serie de experimentos de hidrólisis con pulpa de madera blanda completamente blanqueada (humedad del 10%). Los parámetros y los resultados del ejemplo comparativo 8 se presentan en la tabla 8. La distribución de tamaño de partícula del experimento 8-5 está en la figura 5.

Tabla 8

Exp.	Dosificación de ácido sulfúrico	Tiempo de cocción	Temperatura	Consistencia	Rendimiento	Tamaño de partícula promedio	Tamaño de partícula, 90%
	(%)	(min)	(°C)	(%)	(%)	(µm)	(µm)
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

20 Los resultados muestran que cuando la pulpa se cuece a 120°C, incluso durante tiempos prolongados, la calidad de la microcelulosa no es muy buena. Más del 10% de las partículas tienen un tamaño de partícula por encima de 100 µm y por tanto es necesario refinado para conseguir suficiente material para aplicaciones de microcelulosa.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir microcelulosa que comprende someter material celulósico fibroso a hidrólisis con ácido a una temperatura de al menos 140°C y a una consistencia desde el 15 hasta el 50% en peso seco de la celulosa, en el que la cantidad de ácido añadido es desde el 0,2 hasta el 2% en peso seco de la celulosa, y en el que la hidrólisis se realiza en un reactor sin compresión esencial, estando la razón de compresión del reactor por debajo de 1,2:1.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido añadido es un ácido mineral, preferiblemente ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, bisulfato de sodio o bisulfito de sodio.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la cantidad de ácido añadido es desde el 0,5 hasta el 1,5% en peso seco de la celulosa.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la temperatura es de entre 140 y 185°C, preferiblemente entre 150 y 180°C, más preferiblemente entre 155 y 175°C.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la consistencia de la celulosa es desde el 20 hasta el 50%, preferiblemente desde el 25 hasta el 45% en peso seco de la celulosa.
- 15 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el tiempo de hidrólisis es desde 5 hasta 180 minutos, preferiblemente desde 15 hasta 150 minutos.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el aporte de energía mecánica durante la hidrólisis se lleva a cabo para garantizar una distribución uniforme de temperatura y productos químicos y esencialmente sin corte mecánico ni desfibración mecánica de la matriz de celulosa, preferiblemente como máximo 20 kWh por tonelada seca de celulosa, más preferiblemente como máximo 10 kWh por tonelada seca de celulosa y lo más preferiblemente entre 1 y 5 kWh por tonelada seca de celulosa.
- 20 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el material celulósico fibroso y el ácido se mezclan entre sí.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la mezcla de microcelulosa – hidrolizado obtenida se neutraliza o la microcelulosa se separa del hidrolizado, la microcelulosa separada se lava opcionalmente y la microcelulosa separada o lavada se neutraliza, o el hidrolizado separado se neutraliza.
- 25 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el material celulósico fibroso se deriva de material vegetal leñoso, tal como maderas blandas o maderas duras.
- 30 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el material celulósico fibroso comprende pulpa química blanqueada o sin blanquear, tal como pulpa Kraft, pulpa a la sosa-AQ, pulpa de sulfito, pulpa de sulfito neutra, pulpa de sulfito ácida o pulpa organosolv.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el material celulósico fibroso se deriva de material vegetal no leñoso, tal como algodón, hierba, bagazo, pajas de cultivo de cereales, lino, cáñamo, sisal, abacá o bambú.
- 35 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el material celulósico fibroso, tal como pulpa química, tiene un contenido en lignina de índice Kappa menor de 40, preferiblemente índice Kappa menor de 30, más preferiblemente índice Kappa menor de 10.
- 40 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la microcelulosa producida tiene un tamaño de partícula promedio de 8 - 100 µm, preferiblemente 10 - 60 µm y más preferiblemente la distribución de tamaño de partícula es tal que al menos el 90% en volumen de las partículas tienen un tamaño de menos de 100 µm.

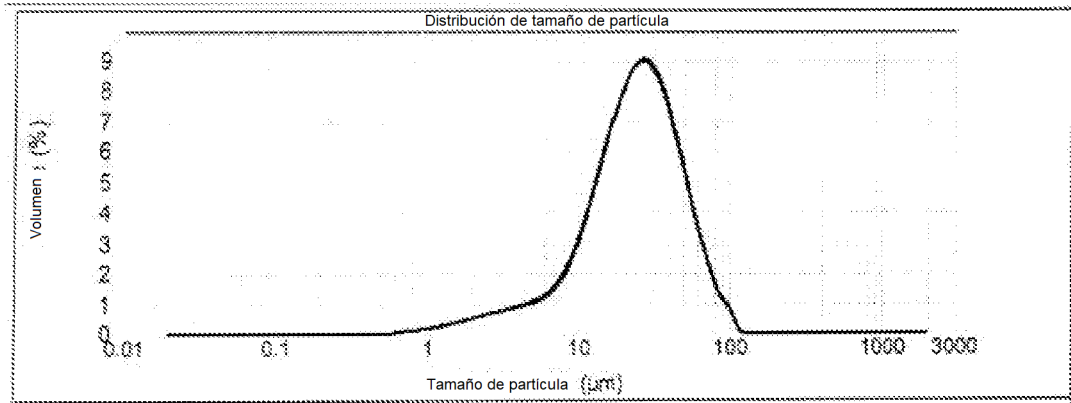


Fig. 1

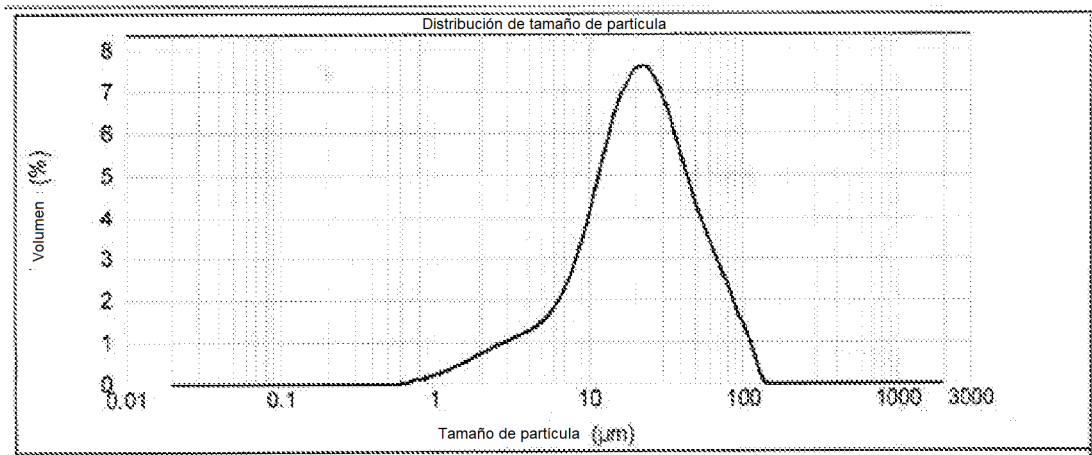


Fig. 2

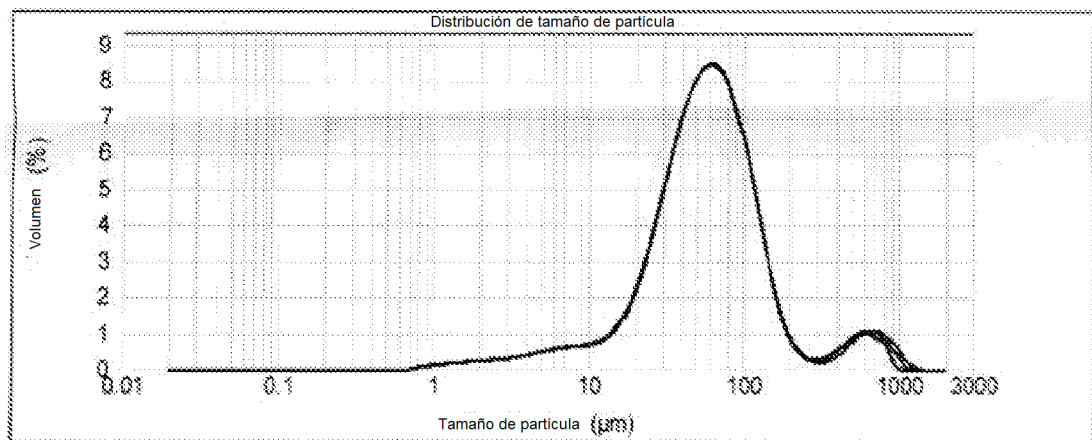


Fig. 3

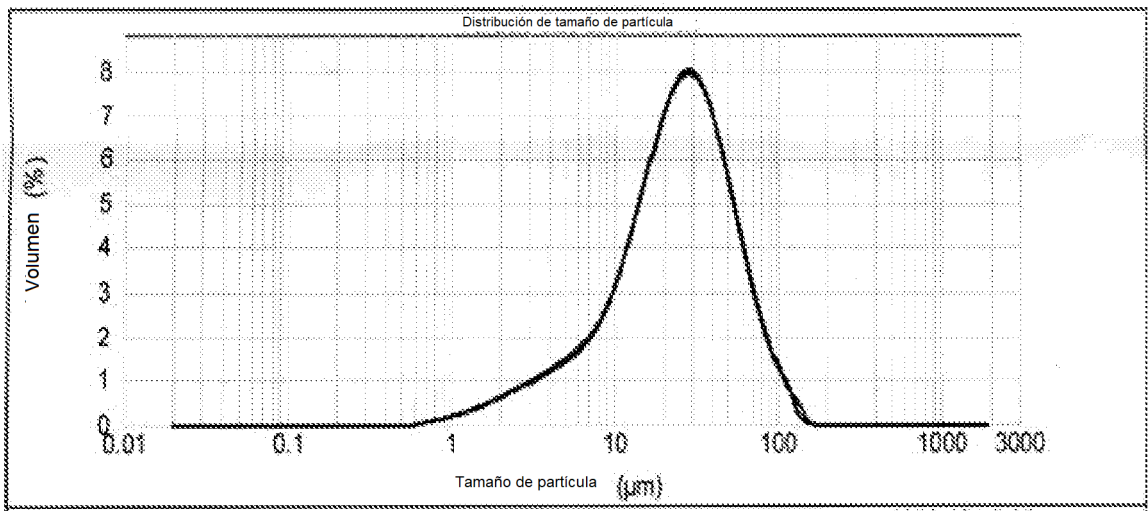


Fig. 4

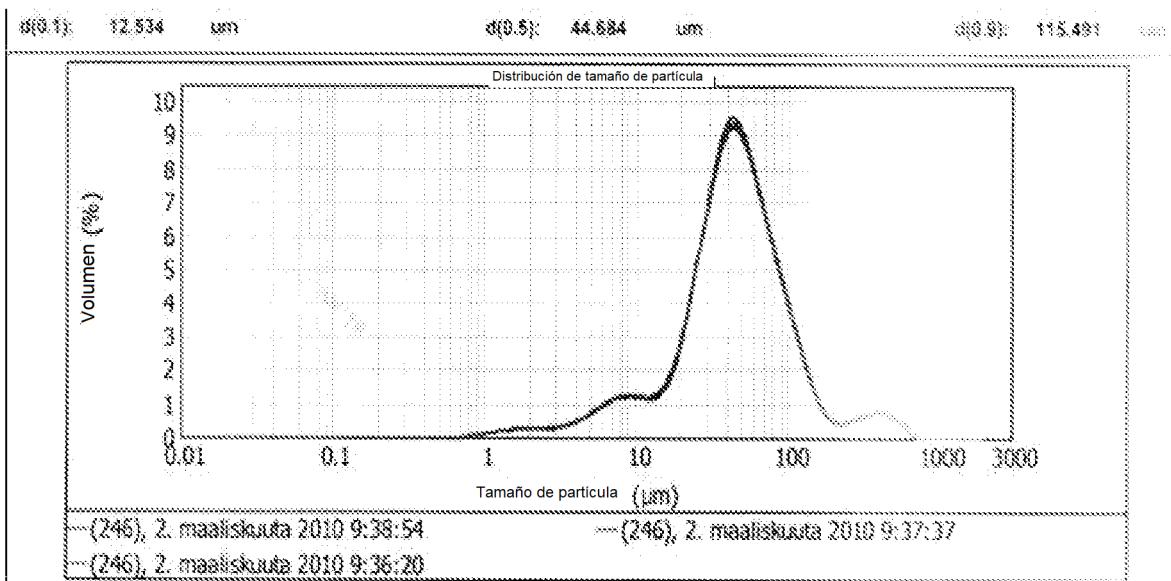


Fig. 5