

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 323**

51 Int. Cl.:

**D21C 3/00** (2006.01)

**D21C 9/10** (2006.01)

**D21C 9/147** (2006.01)

**D21C 9/16** (2006.01)

**D21C 3/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.10.2014 PCT/EP2014/072096**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15067446**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2014 E 14786164 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3066257**

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

30 Prioridad:

**06.11.2013 DE 102013222468**

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

**10.09.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DIETZ, THOMAS;  
HOPF, BERND;  
GRIMMER, RALF;  
WEGMANN, SIGRID y  
ILLHARDT, VERENA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 724 323 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la deslignificación y el blanqueo de pasta de celulosa

La invención se refiere a un procedimiento para la deslignificación y el blanqueo de pasta de celulosa, para el cual, junto a oxígeno y peróxido de hidrógeno, no se requieren otros agentes oxidantes.

5 Para la producción de papel, la pasta de celulosa debe ser deslignificada y blanqueada en varias etapas después de la cocción de la pasta de celulosa. Mientras que anteriormente para la deslignificación y el blanqueo se empleó ante todo cloro elemental, hoy en día se emplean en el caso del blanqueo ECF (blanqueo exento de cloro elemental) preferiblemente secuencias de blanqueo que emplean dióxido de cloro en lugar de cloro elemental. En este caso, pasa a emplearse lo más frecuentemente la secuencia de blanqueo ODE<sub>OP</sub>EP, representando O una deslignificación con oxígeno bajo condiciones alcalinas, D designa etapas con dióxido de cloro como agente deslignificante y  
10 con oxígeno bajo condiciones alcalinas, E<sub>OP</sub> representa una extracción alcalina bajo la adición de oxígeno y peróxido de hidrógeno, P designa un blanqueo con peróxido de hidrógeno en medio alcalino, y entre las distintas etapas tiene lugar en cada caso un lavado de la pasta de celulosa. Para la abreviatura de las etapas de blanqueo y secuencias de blanqueo con ayuda de letras, se utilizan aquí y en lo que sigue las reglas de nomenclatura de "Glossary of Bleaching Terms by the  
15 Bleaching Committee, Technical Section, Canadian Pulp and Paper Association (ISBN 1-895288-90-8).

El dióxido de cloro tiene el inconveniente de que no puede ser transportado o almacenado durante mucho tiempo, de modo que para el blanqueo de pasta de celulosa debe ser producido en una instalación separada en la fábrica de la pasta de celulosa. Por lo tanto, adicionalmente a los costos del material de partida clorato de sodio, se añaden, además, costos de inversión y de funcionamiento para una instalación de este tipo. Además, también en el caso de  
20 la deslignificación con dióxido de cloro resultan compuestos clorados que conducen a un contenido indeseado de sustancias orgánicas de cloro en la pasta de celulosa y en las aguas residuales.

Con el fin de evitar estos inconvenientes del dióxido de cloro, como agentes deslignificantes alternativos se emplearon los agentes oxidantes ozono, ácidos percarboxílicos, tales como ácido peracético y ácido monoperoxisulfúrico. Estos agentes oxidantes posibilitan secuencias de blanqueo para un blanqueo completamente exento de cloro (blanqueo TCF), pero la pasta de celulosa blanqueada de esta manera presenta en el caso de un  
25 blanqueo un grado de blancura, tal como es habitual en el caso del blanqueo ECF, peores propiedades mecánicas, reconocibles en la viscosidad claramente inferior de la pasta de celulosa blanqueada. Además, los costos para estos agentes deslignificantes son mayores que para el dióxido de cloro.

Como alternativa adicional al dióxido de cloro se propuso una deslignificación con peróxido de hidrógeno en un medio ácido en presencia de molibdato o wolframato como catalizador. El documento US 4.427.490 describe una deslignificación con peróxido de hidrógeno bajo condiciones ácidas en presencia de wolframato como catalizador. Kubelka describe en Journal of Pulp and Paper Science Vol. 18 (1992), páginas J108-J114, una deslignificación con peróxido de hidrógeno que se lleva a cabo a un valor del pH de 5 con molibdato de sodio como catalizador. A partir del documento US 6.165.318 se conocen heteropoliwolframatos y heteropolimolibdatos como catalizadores para una  
30 deslignificación con peróxido de hidrógeno en un medio ácido.  
35

Se encontró ahora que mediante secuencias de blanqueo que comprenden dos etapas de blanqueo con peróxido de hidrógeno en un medio ácido en presencia de un molibdato o de un wolframato y una etapa de blanqueo entremedias con peróxido de hidrógeno en un medio alcalino se puede producir una pasta de celulosa blanqueada que, en comparación con una pasta de celulosa blanqueada mediante blanqueo ECF, no presenta desventajas en el  
40 grado de blancura y la viscosidad y tiende menos al amarilleamiento.

Objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la deslignificación y el blanqueo de pasta de celulosa, que comprende una primera etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno en presencia de un molibdato o de un wolframato en una mezcla acuosa de carácter ácido, una segunda etapa de blanqueo, subsiguiente a la primera etapa de blanqueo, con peróxido de hidrógeno en una mezcla alcalina acuosa y una tercera etapa de blanqueo, subsiguiente a la segunda etapa de blanqueo, con peróxido de hidrógeno en presencia de un molibdato o de un wolframato en una mezcla acuosa carácter ácido.  
45

En la primera etapa de blanqueo del procedimiento de acuerdo con la invención, la pasta de celulosa se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en presencia de un molibdato o de un wolframato. Preferiblemente, se emplea peróxido de hidrógeno en una cantidad de 0,1 a 5% en peso, referido a la masa empleada de pasta de celulosa seca. De manera particularmente preferida, se emplean 0,2 a 2% en peso y lo más preferiblemente 0,5 a 1% en peso de peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno se emplea preferiblemente en forma de una solución acuosa con un contenido de 35 a 70% en peso de peróxido de hidrógeno.  
50

La reacción con peróxido de hidrógeno tiene lugar en la primera etapa de blanqueo en presencia de un molibdato o de un wolframato que actúa como catalizador para el blanqueo con peróxido de hidrógeno. Los términos molibdato y wolframato comprenden, de acuerdo con la invención, tanto molibdatos como wolframatos mononucleares, tales como  $\text{MoO}_4^{2-}$  o  $\text{WO}_4^{2-}$ , como molibdatos y wolframatos polinucleares, tales como  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ,  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ ,  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$  o  $\text{W}_{12}\text{O}_{29}^{6-}$ , y molibdatos y wolframatos polinucleares con contenido en heteroátomos, tales como  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  o  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . En el caso de utilizar molibdato como catalizador, el molibdato se emplea preferiblemente en una cantidad de 10 a 2000 ppm, de manera particularmente preferida de 100 a 1500 ppm y lo más preferiblemente de 200 a 600 ppm de molibdeno, referido a la masa de pasta de celulosa seca. En el caso de utilizar wolframato como catalizador, el wolframato se emplea preferiblemente en una cantidad de 200 a 10000 ppm, preferiblemente de 500 a 5000 ppm y lo más preferiblemente de 1500 a 3000 ppm de wolframio, referido a la masa de pasta de celulosa seca. La primera etapa de blanqueo se designa según las reglas de nomenclatura arriba mencionadas Pmo, cuando se emplea molibdato como catalizador, y Pw, cuando se emplea wolframato como catalizador.

El molibdato o wolframato utilizado como catalizador puede añadirse antes o después del peróxido de hidrógeno o al mismo tiempo con el peróxido de hidrógeno. En una forma de realización preferida, el molibdato o wolframato y el peróxido de hidrógeno se añaden al mismo tiempo, pero separados uno de otro en forma de dos soluciones acuosas.

Mediante la elección de las cantidades de peróxido de hidrógeno y molibdato en los intervalos preferidos se alcanza una deslignificación y un blanqueo particularmente eficaces de la pasta de celulosa y se obtiene una pasta de celulosa con una tendencia reducida al amarilleamiento.

En la primera etapa de blanqueo del procedimiento de acuerdo con la invención, la reacción de la pasta de celulosa con peróxido de hidrógeno tiene lugar preferiblemente a una temperatura de 50 a 150 °C, de manera particularmente preferida de 60 a 120 °C y lo más preferiblemente de 70 a 90 °C. La reacción de la pasta de celulosa con peróxido de hidrógeno tiene lugar preferiblemente durante un tiempo de 60 a 180 min, de manera particularmente preferida de 90 a 120 min.

La reacción de la pasta de celulosa tiene lugar en la primera etapa de blanqueo en una mezcla acuosa de carácter ácido. Preferiblemente, la reacción tiene lugar a un valor del pH de la mezcla acuosa en el intervalo de 1 a 7, de manera particularmente preferida de 2 a 5 y lo más preferiblemente de 2 a 4. El intervalo para el valor del pH se refiere en este caso a los valores de pH medidos al final de la etapa de blanqueo a la temperatura de la reacción. El valor del pH de la mezcla acuosa se ajusta preferiblemente mediante la adición de un ácido inorgánico, de manera particularmente preferida mediante la adición de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.

La reacción de la pasta de celulosa tiene lugar en la primera etapa de blanqueo preferiblemente a una consistencia en el intervalo de 3 a 30%, es decir, en una mezcla acuosa con un contenido de 3 a 30% en peso de pasta de celulosa, calculado como pasta de celulosa seca referida a la masa total de la mezcla acuosa. De manera particularmente preferida, la consistencia se encuentra en el intervalo de 5 a 20% y lo más preferiblemente en el intervalo de 8 a 15%.

En la segunda etapa de blanqueo del procedimiento de acuerdo con la invención, la pasta de celulosa se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en una mezcla acuosa alcalina. Preferiblemente, la reacción tiene lugar a un valor del pH de la mezcla acuosa en el intervalo entre 7 y 12, de manera particularmente preferida de 8 a 11 y lo más preferiblemente de 9 a 11. El intervalo para el valor del pH se refiere en este caso a los valores de pH medidos al final de la etapa de blanqueo a la temperatura de la reacción. El valor del pH de la mezcla acuosa se ajusta preferiblemente mediante la adición de una base inorgánica, de manera particularmente preferida mediante la adición de hidróxido de sodio. Peróxido de hidrógeno se emplea preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 5% en peso, referido a la masa empleada de pasta de celulosa seca. De manera particularmente preferida, se emplean 0,2 a 2% en peso y lo más preferiblemente 0,5 a 1% en peso de peróxido de hidrógeno. La reacción de la pasta de celulosa con peróxido de hidrógeno tiene lugar preferiblemente a una temperatura de 50 a 100 °C, de manera particularmente preferida de 60 a 100 °C y lo más preferiblemente de 70 a 90 °C. La segunda etapa de blanqueo se denomina Ep según las reglas de nomenclatura arriba mencionadas cuando determina predominantemente una extracción de productos de degradación de lignina formados en la primera etapa de blanqueo y solubles en un medio alcalino, y P cuando determina predominantemente un blanqueo de la pasta de celulosa.

La segunda etapa de blanqueo puede tener lugar bajo la adición de oxígeno. El oxígeno se emplea en este caso preferiblemente en forma de oxígeno esencialmente puro o en forma de aire enriquecido en oxígeno. En el caso de la adición de oxígeno, la segunda etapa de blanqueo se lleva a cabo preferiblemente a una presión de 0,1 a 1,5 MPa, se manera particularmente preferida de 0,3 a 1,0 MPa y lo más preferiblemente de 0,3 a 0,5 MPa. La segunda etapa de blanqueo se designa Eop en el caso de la adición de oxígeno según las reglas de nomenclatura arriba

mencionadas, cuando determina predominantemente una extracción de productos de degradación formados en la primera etapa de blanqueo y solubles en el medio alcalino, Po cuando determina predominantemente un blanqueo de la pasta de celulosa y Op cuando determina predominantemente una deslignificación de la pasta de celulosa.

5 La segunda etapa de blanqueo puede llevarse a cabo bajo la adición de un catalizador de blanqueo, preferiblemente bajo la adición de uno de los complejos de manganeso conocidos del documento WO 97/44520. De manera particularmente preferida, como catalizador de blanqueo se utiliza el complejo de manganeso binuclear conocido del documento WO 97/44520 con la fórmula  $(\text{Me}_2\text{TACN})_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})]^{2+} 2\text{X}^-$ , en donde  $\text{Me}_2\text{TACN}$  representa 1,2-bis(4,7-dimetil-1,4,7-triazacilononan-1-íl)etano, OAc representa acetato y  $\text{X}^-$  representa un anión monovalente.  $\text{X}^-$  es en este caso preferiblemente acetato, cloruro o hexafluorofosfato.

10 En la tercera etapa de blanqueo del procedimiento de acuerdo con la invención, la pasta de celulosa se hace reaccionar otra vez con peróxido de hidrógeno en presencia de un molibdato o de un wolframato en una mezcla acuosa de carácter ácido. Las condiciones preferidas para la reacción en la tercera etapa de blanqueo corresponden a las condiciones preferidas para la primera etapa de blanqueo. La tercera etapa de blanqueo puede llevarse a cabo bajo las mismas condiciones que la primera etapa de blanqueo o en condiciones diferentes, por ejemplo con una menor cantidad de peróxido de hidrógeno.

15 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, en la primera etapa de blanqueo, en la tercera etapa de blanqueo o en la primera y la tercera etapas de blanqueo se añade un formador de complejos. Para ello pueden utilizarse todos los formadores de complejos conocidos del estado de la técnica para la reducción de la descomposición de peróxido de hidrógeno en un blanqueo de pasta de celulosa. Preferiblemente, como formadores de complejos se emplean ácidos aminocarboxílicos o ácidos aminofosfónicos, en particular ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido N-hidroxietyl-N,N',N'-triacético, ácido ciclohexanodiaminotetraacético, ácido aminotrimetilenfosfónico, ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico, ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico, ácido propilendiaminotetrametilenfosfónico, ácido dipropilendiaminopentametilenfosfónico y ácido 1-hidroxietyl-1,1-difosfónico, así como sus sales de metales alcalinos. Otros formadores de complejos adecuados son intercambiadores de iones a base de bentonita, copolímeros de polioxicarboxilato-ácido poliacrílico, iminosuccinato de sodio, dietoisuccinato de ácido aspártico, iminodisuccinato, etilendiamindisuccinato, ácido metilglicindiacético, ácido nitrilotriacético, poliamina aniónica modificada y ácido polihidroxiaacrílico. Formadores de complejos particularmente preferidos son EDTA y DTPA, así como sus sales de sodio. Los formadores de complejos se utilizan preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 1% en peso, referido a la masa empleada de pasta de celulosa seca. Mediante la adición de un formador de complejos se puede alcanzar, en el caso de una misma cantidad de peróxido de hidrógeno, una mejor deslignificación y blanqueo o se puede reducir la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para conseguir una deslignificación y un blanqueo deseados.

20 En las tres etapas de blanqueo del procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse, adicionalmente a las sustancias ya mencionadas, además otros estabilizadores para el blanqueo con peróxido de hidrógeno, conocidos del estado de la técnica, por ejemplo vidrio soluble y sulfato de magnesio.

25 Preferiblemente, la pasta de celulosa se lava después de la primera etapa de blanqueo y después de la segunda etapa de blanqueo. Para ello, preferiblemente la mezcla que resulta de la etapa de blanqueo se deshidrata mediante filtración con un filtro de tambor, un filtro-prensa o una extrusora de tornillo sin fin y, a continuación, se añade agua con el fin de ajustar la consistencia deseada para la siguiente etapa de blanqueo. Alternativa o adicionalmente, en el filtro se puede llevar a cabo un lavado de desplazamiento con agua. Mediante el lavado de la pasta de celulosa se puede mantener bajo el consumo de agente de blanqueo y de coadyuvantes para el ajuste del valor del pH en la segunda y tercera etapas de blanqueo.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención no comprende, preferiblemente, etapas de blanqueo adicionales entre la primera y la segunda etapas de blanqueo y entre la segunda y la tercera etapas de blanqueo. Formas de realización preferidas correspondientes comprenden las secuencias de blanqueo PmoPPmo, PmoEpPmo, PmoPoPmo, PmoEopPmo, PmoOpPmo, PwPPw, PwEpPw, PwPoPw, PwEopPw y PwOpPw.

35 Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención no comprende etapas de blanqueo adicionales en las que se utilice un agente oxidante distinto de peróxido de hidrógeno y oxígeno. La limitación a peróxido de hidrógeno y oxígeno como agente oxidante tiene la ventaja de que no son necesarios agentes de blanqueo venenosos para el procedimiento y de que se emplean solo agentes de blanqueo almacenables.

40 En una forma de realización preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende, antes de la primera etapa de blanqueo, una etapa adicional de una deslignificación alcalina de la pasta de celulosa con oxígeno, la cual se lleva a cabo preferiblemente bajo presión. La deslignificación alcalina con oxígeno es preferiblemente la primera

etapa para la deslignificación en el procedimiento. Formas de realización preferidas correspondientes comprenden las secuencias de blanqueo OPmoPPmo, OPmoEpPmo, OPmoPoPmo, OPmoEopPmo, OPmoOpPmo, OPwPPw, OPwEpPw, OPwPoPw, OPwEopPw y OPwOpPw. Mediante una deslignificación alcalina antepuesta con oxígeno se puede reducir la demanda de oxígeno para el procedimiento de acuerdo con la invención. Condiciones adecuadas para una deslignificación alcalina con oxígeno son conocidas del estado de la técnica para el experto en la materia.

En otra forma de realización preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende, después de la tercera etapa de blanqueo, una etapa de blanqueo adicional con peróxido de hidrógeno en una mezcla acuosa alcalina. Las condiciones preferidas para la reacción en esta etapa de blanqueo adicional corresponden a las condiciones preferidas para la segunda etapa de blanqueo. La etapa de blanqueo adicional puede llevarse a cabo bajo las mismas condiciones que la segunda etapa de blanqueo, o en condiciones diferentes, por ejemplo bajo la adición adicional de oxígeno. Formas de realización preferidas correspondientes comprenden las secuencias de blanqueo PmoPPmoP, PmoEpPmoP, PmoPoPmoP, PmoEopPmoP, PmoOpPmoP, PwPPwP, PwEpPwP, PwPoPwP, PwEopPwP, PwOpPwP, PmoPPmoPo, PmoEpPmoPo, PmoPoPmoPo, PmoEopPmoPo, PmoOpPmoPo, PmoPPwPo, PwEpPwPo, PwPoPwPo, PwEopPwPo y PwOpPwPo. La etapa de blanqueo adicional con peróxido de hidrógeno según la tercera etapa de blanqueo se combina preferiblemente con una deslignificación alcalina con oxígeno llevada a cabo antes de la primera etapa de blanqueo. Formas de realización preferidas correspondientes comprenden las secuencias de blanqueo OPmoPPmoP, OPmoEpPmoP, OPmoPoPmoP, OPmoEopPmoP, OPmoOpPmoP, OPwPPwP, OPwEpPwP, OPwPoPwP, OPwEopPwP, OPwOpPwP, OPmoPPmoPo, OPmoEpPmoPo, OPmoPoPmoPo, OPmoEopPmoPo, OPmoOpPmoPo, OPwPPwPo, OPwEpPwPo, OPwPoPwPo, OPwEopPwPo y OPwOpPwPo. Secuencias de blanqueo de esta forma de realización se adecúan, ante todo, para la deslignificación y el blanqueo de pasta de celulosa de madera de coníferas.

En una forma de realización asimismo preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende, antes de la primera etapa de blanqueo, una etapa adicional de una hidrólisis ácida con adición de al menos un formador de complejos. Como formadores de complejos pueden emplearse para ello los compuestos indicados más arriba para la adición en la primera o tercera etapa de blanqueo. Los formadores de complejos se utilizan en este caso preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 1% en peso, de manera particularmente preferida de 0,1 a 0,5% en peso, referido a la masa empleada de pasta de celulosa seca. La hidrólisis ácida se lleva a cabo preferiblemente a un valor del pH de la mezcla acuosa en el intervalo de 2 a 7, de manera particularmente preferida de 3 a 6. El intervalo para el valor del pH se refiere en este caso a los valores de pH medidos al final de la etapa de hidrólisis a la temperatura de la reacción. El valor del pH se ajusta preferiblemente mediante la adición de un ácido inorgánico, de manera particularmente preferida mediante la adición de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. La hidrólisis ácida se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 50 a 100 °C, de manera particularmente preferida de 60 a 90 °C, preferiblemente durante un tiempo de 60 a 480 min, de manera particularmente preferida de 120 a 300 min y, preferiblemente, a una consistencia en el intervalo de 2 a 30%, de manera particularmente preferida de 5 a 15%. La hidrólisis ácida con adición de un formador de complejos se designa con Aq según las reglas de nomenclatura arriba mencionadas. Formas de realización preferidas correspondientes comprenden las secuencias de blanqueo AqPmoPPmo, AqPmoEpPmo, AqPmoPoPmo, AqPmoEopPmo, AqPmoOpPmo, AqPwPPw, AqPwEpPw, AqPwPoPw, AqPwEopPw y AqPwOpPw. Esta forma de realización puede combinarse también con la forma de realización de una deslignificación alcalina antepuesta de la pasta de celulosa con oxígeno a las secuencias de blanqueo OAqPmoPPmo, OAqPmoEpPmo, OAqPmoPoPmo, OAqPmoEopPmo, OAqPmoOpPmo, OAqPwPPw, OAqPwEpPw, OAqPwPoPw, OAqPwEopPw y OAqPwOpPw. Asimismo, esta forma de realización puede combinarse también con la forma de realización de una etapa de blanqueo alcalina con peróxido de hidrógeno adicional dispuesta a continuación a las secuencias de blanqueo AqPmoPPmoP, AqPmoEpPmoP, AqPmoPoPmoP, AqPmoEopPmoP, AqPmoOpPmoP, AqPwPPwP, AqPwEpPwP, AqPwPoPwP, AqPwEopPwP, AqPwOpPwP, AqPmoPPmoPo, AqPmoEpPmoPo, AqPmoPoPmoPo, AqPmoEopPmoPo, AqPmoOpPmoPo, AqPwPPwPo, AqPwEpPwPo, AqPwPoPwPo, AqPwEopPwPo, AqPwOpPwPo, OAqPmoPPmoP, OAqPmoEpPmoP, OAqPmoPoPmoP, OAqPmoEopPmoP, OAqPmoOpPmoP, OAqPwPPwP, OAqPwEpPwP, OAqPwPoPwP, OAqPwEopPwP, OAqPwOpPwP, OAqPmoPPmoPo, OAqPmoEpPmoPo, OAqPmoPoPmoPo, OAqPmoEopPmoPo, OAqPmoOpPmoPo, OAqPwPPwPo, OAqPwEpPwPo, OAqPwPoPwPo, OAqPwEopPwPo y OAqPwOpPwPo. Además de ello, la etapa de la hidrólisis ácida con la adición de un formador de complejos puede combinarse todavía con una subsiguiente etapa de blanqueo alcalina con peróxido de hidrógeno a las secuencias de blanqueo AqPPmoPPmo, AqPPmoEpPmo, AqPPmoPoPmo, AqPPmoEopPmo, AqPPmoOpPmo, AqPPwPPw, AqPPwEpPw, AqPPwPoPw, AqPPwEopPw, AqPPwOpPw, OAqPPmoPPmo, OAqPPmoEpPmo, OAqPPmoPoPmo, OAqPPmoEopPmo, OAqPPmoOpPmo, OAqPPwPPw, OAqPPwEpPw, OAqPPwPoPw, OAqPPwEopPw, OAqPPwOpPw, AqPPmoPPmoP, AqPPmoEpPmoP, AqPPmoPoPmoP, AqPPmoEopPmoP, AqPPmoOpPmoP, AqPPwPPwP, AqPPwEpPwP, AqPPwPoPwP, AqPPwEopPwP, AqPPwOpPwP, AqPPmoPPmoPo, AqPPmoEpPmoPo, AqPPmoPoPmoPo, AqPPmoEopPmoPo, AqPPmoOpPmoPo, AqPPwPPwPo, AqPPwEpPwPo, AqPPwPoPwPo, AqPPwEopPwPo, AqPPwOpPwPo, OAqPPmoPPmoP, OAqPPmoEpPmoP, OAqPPmoPoPmoP, OAqPPmoEopPmoP, OAqPPmoOpPmoP, OAqPPwPPwP, OAqPPwEpPwP, OAqPPwPoPwP, OAqPPwEopPwP, OAqPPwOpPwP, OAqPPmoPPmoPo, OAqPPmoEpPmoPo, OAqPPmoPoPmoPo, OAqPPmoEopPmoPo, OAqPPmoOpPmoPo,

5 OAcPPmoOpPmoPo, OAcPPwPPwPo, OAcPPwEpPwPo, OAcPPwPoPwPo, OAcPPwEopPwPo y OAcPPwOpPwPo. El uso de una etapa adicional de una hidrólisis ácida con adición de al menos un formador de complejos antes de la primera etapa de blanqueo tiene ventajas particulares en el caso del blanqueo de pasta de celulosa de madera de árboles de fronda y reduce el consumo de agente oxidante en las subsiguientes etapas de blanqueo.

10 El molibdato o wolframato empleado como catalizador en la primera y la tercera etapas de blanqueo del procedimiento de acuerdo con la invención se recupera preferiblemente y se devuelve a las etapas de blanqueo. Para ello se adecuan, en particular, los procedimientos conocidos de los documentos WO 2009/133053 y WO 2013/110419. En una forma de realización preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende, por lo tanto, las etapas adicionales

- 15 a) separación de la pasta de celulosa de la mezcla acuosa, obteniendo una solución acuosa con contenido en molibdato o wolframato a continuación de la primera etapa de blanqueo, la tercera etapa de blanqueo o la primera y la tercera etapas de blanqueo,
- b) puesta en contacto de la solución acuosa obtenida en la etapa a), con contenido en molibdato o wolframato, con un material de soporte inorgánico insoluble en agua, cationizado, a un valor del pH en el intervalo entre 2 y 7, obteniendo un material de soporte cargado con molibdato o wolframato y una solución acuosa empobrecida en molibdato o wolframato,
- 20 c) separación del material de soporte cargado con molibdato o wolframato de la solución acuosa empobrecida en molibdato o wolframato,
- d) puesta en contacto del material de soporte cargado con molibdato o wolframato con una solución acuosa a un valor del pH en el intervalo entre 7 y 14, obteniéndose un material de soporte empobrecido en molibdato o wolframato y una solución acuosa cargada con molibdato o wolframato,
- 25 e) separación del material de soporte empobrecido en molibdato o wolframato de la solución acuosa cargada con molibdato o wolframato, y
- f) devolución de la solución acuosa obtenida en la etapa d), cargada con molibdato o wolframato, a la primera etapa de blanqueo, a la tercera etapa de blanqueo o a la primera y la tercera etapas de blanqueo.

30 En la etapa a), la pasta de celulosa deslignificada se separa de la mezcla obtenida en la primera etapa de blanqueo, la tercera etapa de blanqueo o la primera y la tercera etapas de blanqueo, obteniéndose una solución acuosa con contenido en molibdato o wolframato. Preferiblemente, la separación tiene lugar mediante filtración, en particular mediante filtración con un filtro de tambor, un filtro-prensa o una extrusora de tornillo sin fin. Procedimientos de filtración adecuados son conocidos por el experto en la materia en el sector del blanqueo de pasta de celulosa.

35 En la etapa b), la solución acuosa obtenida en la etapa a), con contenido en molibdato o wolframato, se pone en contacto a un valor del pH en el intervalo entre 2 y 7 con un material de soporte inorgánico insoluble en agua y cationizado. El valor del pH se ajusta a un valor en el intervalo de 3 a 5, de manera particularmente preferida en el intervalo de 3,5 a 4. El ajuste de un valor del pH en estos intervalos posibilita una recuperación casi completa de molibdato o wolframato de la solución acuosa en el caso de un consumo bajo de agentes reguladores del valor del pH. En el caso de la puesta en contacto, el material de soporte inorgánico insoluble en agua y cationizado se distribuye preferiblemente con un agitador o un dispersador en la solución acuosa con contenido en molibdato o wolframato. La puesta en contacto puede tener lugar a una temperatura arbitraria, siendo adecuadas temperaturas en el intervalo de 0 a 100 °C. El material de soporte inorgánico cationizado se emplea en la etapa b) en la puesta en contacto con la solución acuosa con contenido en molibdato o wolframato, preferiblemente en una cantidad de 10 a 1000 partes en peso de material de soporte por cada parte en peso de molibdeno, o en una cantidad de 200 a 10000 partes en peso de material de soporte por cada parte en peso de wolframio. Para la recuperación de molibdato se emplean de manera particularmente preferida 50 a 500 y, en particular, 100 a 300 partes en peso de material de soporte por cada parte en peso de molibdeno. Para la recuperación de wolframato se emplean de manera particularmente preferida 1000 a 5000 y, en particular, 2000 a 3000 partes en peso de material de soporte por cada parte en peso de wolframio.

50 Como material de soporte inorgánico cationizado se adecuan materiales de soporte inorgánicos, cuya superficie fue modificada con grupos funcionales cargados positivamente. La modificación puede tener lugar, por ejemplo, mediante reacción de la superficie con reactivos que anclan sobre la superficie de forma covalente un grupo

funcional cargado positivamente. Materiales de soporte inorgánicos insolubles en agua y cationizados con grupos funcionales anclados de forma covalente y cargados positivamente son, por ejemplo, ácidos silícicos precipitados o pirógenos, modificados con aminosilanos, que preferiblemente están cuaternizados adicionalmente en el grupo amino. La modificación puede tener lugar alternativamente también mediante intercambio de iones de un material de soporte inorgánico cargado negativamente en la superficie con una sal de amonio cuaternaria. La sal de amonio cuaternaria utilizada para ello presenta preferiblemente al menos un radical alquilo no polar con 6 a 24, de manera particularmente preferida 12 a 22 átomos de carbono, con el fin de impedir un desprendimiento de los iones amonio cuaternario del soporte en un medio ácido.

Preferiblemente, como material de soporte inorgánico insoluble en agua y cationizado se utiliza un silicato estratificado cationizado, de manera particularmente preferida un silicato estratificado intercambiado en iones con una sal de amonio cuaternario. Como silicatos estratificados se adecuan en este caso caolines, esmectitas, ilitas, bentonitas (montmorillonitas), hectoritas, pirofilitas, atapulgitas, sepiolitas y laponitas, preferiblemente con una bentonita, hectorita y atapulgita intercambiada en iones con una sal de amonio cuaternizada, de manera particularmente preferida con una bentonita intercambiada en iones con una sal de amonio cuaternaria.

Bentonitas, hectoritas y atapulgitas intercambiadas en iones con sales de amonio cuaternizadas se pueden adquirir en el comercio: bentonita Quaternium-18 como Bentone 34 de Rheox Corp. y como Claytone 34, Claytone 40 y Claytone XL de Southern Clay; bentonita de estearalconio como Tixogel LG de United Catalysts, como Bentone SD-2 de Elementis Specialties y como Claytone AF y Claytone APA de Southern Clay; bentonita Quaternium-18/benzalconio como Claytone GR, Claytone HT y Claytone PS de Southern Clay; hectorita Quaternium-18 como Bentone 38 de Rheox Corp.; hectorita de bencilmonio sebo dihidrogenado como Bentone SD-3 de Rheox Corp.; hectorita de estearalconio como Bentone 27 de Rheox Corp.; así como atapulgita cationizada como Vistrol 1265 de Cimbar. Estos silicatos estratificados intercambiados en iones pueden emplearse tanto en forma de polvo como en forma de las dispersiones adquiribles en el comercio en un aceite o en un disolvente orgánico.

Junto a las bentonitas, hectoritas y atapulgitas usuales en el comercio, intercambiadas en iones con iones tetraalquilamonio, pueden emplearse también los correspondientes materiales intercambiados en iones con ésteres de ácidos grasos de alcanolamina cuaternizados, en particular con bentonita intercambiada en iones con monoésteres y diésteres de ácidos grasos de dimetildietanolamonio, así como monoésteres, diésteres y triésteres de ácidos grasos de metiltrietanolamonio. Preferiblemente, en este caso se utilizan ésteres correspondientes con ácidos grasos saturados, en particular, ácidos grasos saturados con 12 a 18 átomos de carbono.

En la etapa c), el material de soporte cargado con molibdato o wolframato es separado de la solución acuosa empobrecida en molibdato o wolframato. La separación puede tener lugar con todos los procedimientos de separación sólido-líquido conocidos por el experto en la materia, por ejemplo mediante sedimentación, filtración, centrifugación o mediante flotación. El material de soporte separado, empobrecido en molibdato o wolframato, puede ser lavado adicionalmente con una solución acuosa con un valor del pH entre 6 y 14 con el fin de completar el desprendimiento de molibdato o wolframato del material de soporte. El líquido de lavado que resulta durante el lavado se reúne preferiblemente con la solución acuosa cargada con molibdato o wolframato.

En la etapa d), el material de soporte cargado con molibdato o wolframato se pone en contacto con una solución acuosa a un valor del pH en el intervalo entre 7 y 14. El valor del pH se elige en este caso preferiblemente en el intervalo de 8 a 12 y, de manera particularmente preferida, en el intervalo de 9 a 11. La puesta en contacto puede tener lugar a una temperatura arbitraria, siendo adecuadas temperaturas en el intervalo de 0 a 100 °C.

En la etapa e) el material de soporte empobrecido en molibdato o wolframato es separado de la solución acuosa cargada con molibdato o wolframato. La separación puede tener lugar con todos los procedimientos de separación sólido-líquido conocidos por el experto en la materia, por ejemplo mediante sedimentación, filtración, centrifugación o mediante flotación. El material de soporte separado, empobrecido en molibdato o wolframato, puede lavarse adicionalmente con una solución acuosa con un valor del pH entre 6 y 14, con el fin de completar el desprendimiento de molibdato o wolframato del material de soporte. El líquido de lavado que resulta durante el lavado se reúne preferiblemente con la solución acuosa cargada con molibdato o wolframato. El material de soporte separado en la etapa e), empobrecido en molibdato o wolframato, se emplea de nuevo preferiblemente en la etapa b).

En una forma de realización preferida, el material de soporte inorgánico insoluble en agua y cationizado se dispone en un lecho fijo. Las etapas b) y c) tienen lugar entonces mediante el paso de la solución acuosa con contenido en molibdato o wolframato a través de un lecho fijo que contiene al material de soporte inorgánico, insoluble en agua y cationizado. Ya durante el paso de la solución acuosa con contenido en molibdato o wolframato a través del lecho fijo, el molibdato o wolframato contenido en la solución es unido al material de soporte inorgánico insoluble en agua y cationizado, y la solución acuosa que abandona el lecho fijo está empobrecida en molibdato o wolframato. Después de la carga del material de soporte inorgánico insoluble en agua y cationizado, dispuesto en el lecho fijo, se

llevan a cabo las etapas d) y e), introduciendo una solución acuosa, que presenta un valor del pH en el intervalo entre 6 y 14, a través del lecho fijo cargado con molibdato o wolframato en las etapas b) y c). La solución acuosa que abandona en este caso el lecho fijo contiene la mayor parte del molibdato o wolframato unido al material de soporte inorgánico insoluble en agua y cationizado en la etapa b), y el lecho fijo puede emplearse, después de la realización de estas etapas, de nuevo para la recuperación de molibdato o wolframato en las etapas b) y c). El paso de la solución acuosa con contenido en molibdato o wolframato a través del lecho fijo finaliza preferiblemente antes de que el contenido en molibdato o wolframato en la solución acuosa que abandona el lecho fijo aumente por encima del contenido residual deseado. Preferiblemente, el lecho fijo contiene, adicionalmente al material de soporte inorgánico insoluble en agua y cationizado, además un material de carga insoluble en agua para el aumento de la porosidad del lecho fijo. Materiales de carga insolubles en agua adecuados son conocidos del documento WO 2009/133053. El lecho fijo contiene al material de soporte inorgánico insoluble en agua y cationizado y al material de carga insoluble en agua, preferiblemente en una relación ponderal de 10:1 a 1:100. Preferiblemente, se utilizan al menos dos lechos fijos conectados en paralelo, en los que se llevan a cabo de manera alternante las etapas b) y c) y las etapas d) y e), es decir, en un primer lecho fijo tiene lugar en las etapas b) y c) la recuperación de molibdato o wolframato a partir de una solución acuosa, mientras que en un segundo lecho fijo, conectado en paralelo, ya cargado con molibdato o wolframato, se desprende de nuevo del soporte en las etapas d) y e) el molibdato o wolframato. En una forma de realización particularmente preferida, se conmuta entonces entre los lechos fijos dispuestos en paralelo de modo que el paso de la solución acuosa con contenido en molibdato o wolframato tiene lugar de forma continua a través de un lecho fijo.

En la etapa f), la solución acuosa obtenida en la etapa d), cargada con molibdato o wolframato, se devuelve a la primera etapa de blanqueo, la tercera etapa de blanqueo o a la primera y la tercera etapas de blanqueo.

Preferiblemente, en dos etapas a) paralelas se separa tanto de la mezcla acuosa obtenida en la primera etapa de blanqueo como de la mezcla acuosa obtenida en la tercera etapa de blanqueo molibdato o wolframato. La recuperación de molibdato o wolframato puede llevarse a cabo entonces de manera que las etapas b) a f) se lleven a cabo en cada caso separadas una de otra con las soluciones acuosas obtenidas en las dos etapas a) y con contenido en molibdato o wolframato. En el caso de esta forma de realización, la solución acuosa cargada preferiblemente en la respectiva etapa f) con molibdato o wolframato es devuelta a la etapa de blanqueo de la cual se separó en la etapa a) respectiva el molibdato o wolframato. Sin embargo, preferiblemente, las soluciones acuosas obtenidas en dos etapas a) paralelas, con contenido en molibdato o wolframato, se reúnen entre sí, a continuación se llevan a cabo las etapas b) a e) y en la etapa f), la solución acuosa obtenida en la etapa e), cargada con molibdato o wolframato, se divide de manera correspondiente a la cantidad de catalizador deseada en las respectivas etapas de blanqueo y se devuelve a la primera y a la tercera etapas de blanqueo.

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención, pero sin limitar el objeto de la invención.

### Ejemplos

Todos los ensayos se llevaron a cabo con pastas de celulosa Kraft que estaban deslignificadas con oxígeno bajo condiciones alcalinas. En los Ejemplos 1 a 4 se empleó una pasta de celulosa Kraft de eucalipto deslignificada con oxígeno con un grado de blancura de 64,7% ISO, en los Ejemplos 5 y 6, una pasta de celulosa Kraft de abeto deslignificada con oxígeno con un grado de blancura de 48,1% ISO.

Las etapas de blanqueo se llevaron a cabo en cada caso a las consistencias indicadas en las Tablas 1 a 6 y bajo las condiciones de ensayo indicadas, mezclando la pasta de celulosa con la cantidad correspondiente de agua y las cantidades de productos químicos de blanqueo indicadas en las Tablas y manteniéndolas en una bolsa de material sintético en un baño de agua termostático a la temperatura indicada. En los Ejemplos 5 y 6, desviándose de lo anterior, la extracción sustentada con oxígeno y peróxido Eop, la etapa de oxígeno sustentada con peróxido Op, así como la etapa de peróxido sustentada con oxígeno Po se llevaron a cabo en un mezclador de alto cizallamiento a la presión de oxígeno indicada en cada caso. Las cantidades de productos químicos de blanqueo indicadas se refieren a la masa de la pasta de celulosa seca, empleada en la secuencia de blanqueo. En el caso de EDTA, se refieren a la cantidad de la solución acuosa al 40% en peso usual en el comercio empleada. Para el blanqueo catalizado con peróxido de hidrógeno en presencia de molibdato se empleó como catalizador molibdato de sodio en forma de una solución acuosa. Los valores del pH al comienzo de una etapa de blanqueo se determinaron a la temperatura ambiente, los valores del pH al final de la etapa de blanqueo se determinaron a la temperatura de la etapa de blanqueo, empleándose en cada caso una cadena de agrimensur de una varilla con electrodo de vidrio.

Entre las etapas de blanqueo tuvieron lugar en cada caso lavados mediante la adición de agua desalada hasta una consistencia de 2% en peso, intensa agitación de la suspensión obtenida y separación de la pasta de celulosa a partir de esta suspensión mediante filtración en vacío y centrifugación.

## ES 2 724 323 T3

Tabla 1

Blanqueo de pasta de celulosa Kraft de eucalipto deslignificada con oxígeno en el Ejemplo 1 con la secuencia de blanqueo DEpDP

Cantidades de partida y parámetros de blanqueo	Etapa de blanqueo			
	D	Ep	D	P
ClO <sub>2</sub> en % en peso de cloro activo	2,6		0,5	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en % en peso	0,4		0,1	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en % en peso		0,4		0,2
NaOH en % en peso		0,4		0,4
Temperatura en °C	90	85	80	80
Tiempo en min	120	75	120	120
Consistencia en %	10	10	10	10
pH Comienzo		10,7		11,2
pH Final	2,8	9,0	4,3	10,2

5 Tabla 2

Blanqueo de pasta de celulosa Kraft de eucalipto deslignificada con oxígeno en el Ejemplo 2 con la secuencia de blanqueo AqPPmoPPmoP

Cantidades de partida y parámetros de blanqueo	Etapa de blanqueo					
	Aq	P	Pmo	P	Pmo	P
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en % en peso		2,0	0,5	2,0	0,1	2,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en % en peso	0,25		0,28		0,28	
NaOH en % en peso		1,4		1,4		1,4
Mo en % en peso			0,025		0,01	
EDTA en % en peso	0,2		0,1		0,1	
Temperatura en °C	90	85	90	85	90	85
Tiempo en min	300	90	120	90	60	90
Consistencia en %	10	10	10	10	10	10
pH Comienzo	4,2	11,6	3,5	11,8	3,5	11,5
pH Final	4,0	10,7	4,0	10,5	4,1	10,7

Tabla 3

10 Blanqueo de pasta de celulosa Kraft de eucalipto deslignificada con oxígeno en el Ejemplo 3 con la secuencia de blanqueo DEpDP

Cantidades de partida y parámetros de blanqueo	Etapa de blanqueo			
	D	Ep	D	P
ClO <sub>2</sub> en % en peso de cloro activo	1,86		0,2	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en % en peso	0,5		0,15	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en % en peso		0,2		0,2
NaOH en % en peso		0,4		0,4
Temperatura en °C	90	85	80	80

ES 2 724 323 T3

	Etapa de blanqueo			
Tiempo en min	120	75	120	120
Consistencia en %	10	10	10	10
pH Comienzo		10,8		11,4
pH Final	2,8	9,1	4,5	10,2

Tabla 4

Blanqueo de pasta de celulosa Kraft de eucalipto deslignificada con oxígeno en el Ejemplo 4 con la secuencia de blanqueo AqPPmoPPmoP

	Etapa de blanqueo					
Cantidades de partida y parámetros de blanqueo	Aq	P	Pmo	P	Pmo	P
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en % en peso		0,6	0,5	0,6	0,5	0,6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en % en peso	0,25		0,35		0,35	
NaOH en % en peso		1,3		1,3		1,3
Mo en % en peso			0,01		0,01	
EDTA en % en peso	0,2		0,1		0,1	
Temperatura en °C	90	85	90	85	90	85
Tiempo en min	300	240	120	240	120	240
Consistencia en %	10	10	10	10	10	10
pH Comienzo	4,6	11,9	4,1	11,9	3,5	11,9
pH Final	4,7	10,7	4,3	10,7	3,9	10,7

5

Tabla 5

Blanqueo de pasta de celulosa Kraft de abeto deslignificada con oxígeno en el Ejemplo 5 con la secuencia de blanqueo DEopD

	Etapa de blanqueo		
Cantidades de partida y parámetros de blanqueo	D	Eop	D
ClO <sub>2</sub> en % en peso de cloro activo	2,95		1,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en % en peso	0,15		0,03
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en % en peso		0,5	
NaOH en % en peso		1,0	
O <sub>2</sub> en MPa		0,3	
MgSO <sub>4</sub> en % en peso		0,1	
Temperatura en °C	90	80	75
Tiempo en min	60	90	120
Consistencia en %	10	11	10
pH Comienzo			
pH Final	2,8	10,8	3,9

10

Tabla 6

Blanqueo de pasta de celulosa Kraft de abeto deslignificada con oxígeno en el Ejemplo 6 con la secuencia de blanqueo PmoOpPmoP

Cantidades de partida y parámetros de blanqueo	Etapa de blanqueo			
	Pmo	Op	Pmo	Po
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en % en peso	0,5	0,7	0,5	2,9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en % en peso	0,25		0,25	
NaOH en % en peso		1,0		1,6
O <sub>2</sub> en MPa		0,5		0,5
Mo en % en peso	0,02		0,02	
EDTA en % en peso	0,1		0,1	
MgSO <sub>4</sub> en % en peso		0,1		0,15
Temperatura en °C	90	100	90	107
Tiempo en min	120	75	120	160
Consistencia en %	10	11	10	12
pH Comienzo	4,7	-	4,3	-
pH Final	5,2	10,4	5,1	10,8

- 5 Para la pasta de celulosa blanqueada, el grado de blancura de la pasta de celulosa se determinó según el patrón PAPTAC E.1 y la viscosidad de la pasta de celulosa según el patrón TAPPI T 236 om 99. Además, la pérdida del grado de blancura se determinó mediante el envejecimiento por calor y el índice de Post-Color (índice PC) se determinó con los métodos TAPPI T 260 (en húmedo) y TAPPI UM 200 (en seco). Los resultados están recopilados en la Tabla 7.
- 10 En los pares de ensayo 1 y 2 y 3 y 4, así como 5 y 6, las condiciones de las secuencias de blanqueo se eligieron de manera que la pasta de celulosa se blanqueó en cada caso hasta un grado de blancura equiparable. Para pasta de celulosa Kraft de eucalipto, con la secuencia de blanqueo de acuerdo con la invención se alcanzó en comparación con la secuencia de blanqueo técnicamente habitual con dióxido de cloro, un menor deterioro de las fibras, reconocible en una viscosidad más elevada. Las pastas de celulosa blanqueadas con el procedimiento de acuerdo con la invención mostraron, además, una mejor estabilidad del grado de blancura, es decir, una menor tendencia al amarilleamiento que las pastas de celulosa blanqueadas con dióxido de cloro.
- 15

Tabla 7

Propiedades de las pastas de celulosa blanqueadas en los Ejemplos 1 a 6

Ejemplo	1*	2	3*	4	5*	6
Secuencia de blanqueo	DE <sub>p</sub> DP	A <sub>q</sub> P-P <sub>mo</sub> PP <sub>mo</sub> P	DE <sub>p</sub> DP	A <sub>q</sub> P-P <sub>mo</sub> PP <sub>mo</sub> P	DE <sub>op</sub> D	P <sub>mo</sub> O <sub>p</sub> P <sub>mo</sub> P <sub>o</sub>
Grado de blancura en % ISO	91,8	91,4	90,1	89,5	87,3	87,2
Viscosidad en mPa*s	14,4	16,0	15,0	17,2	15,2	12,7
Envejecimiento por calor húmedo :						
Variación del grado de blancura en % ISO	-2,5	-1,4	-2,7	-0,9	-3,4	-2,3
Índice PC	0,275	0,147	0,364	0,117	0,621	0,403
Envejecimiento por calor seco :						
Variación del grado de blancura en % ISO	-1,9	-2,0	-1,9	-1,4	-2,8	-2,3
Índice PC	0,201	0,224	0,245	0,188	0,498	0,403

\* no conforme a la invención

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la deslignificación y el blanqueo de pasta de celulosa, que comprende
  - a) una primera etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno en presencia de un molibdato o de un wolframato en una mezcla acuosa de carácter ácido,
  - 5 b) una segunda etapa de blanqueo, subsiguiente a la primera etapa de blanqueo, con peróxido de hidrógeno en una mezcla alcalina acuosa y
  - c) una tercera etapa de blanqueo, subsiguiente a la segunda etapa de blanqueo, con peróxido de hidrógeno en presencia de un molibdato o de un wolframato en una mezcla acuosa carácter ácido.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en la primera y la tercera etapas de blanqueo la pasta de celulosa se hace reaccionar con 0,1 a 5% en peso de peróxido de hidrógeno en presencia de 10 a 2000 ppm de molibdeno en forma de molibdato o de 200 a 10000 ppm de wolframio en forma de wolframato, en cada caso referido a la masa de pasta de celulosa seca, a una temperatura de 50 a 150 °C y a un valor del pH en el intervalo de 1 a 7, y en la segunda etapa de blanqueo la pasta de celulosa se hace reaccionar con 0,1 a 5% en peso de peróxido de hidrógeno, referido a la masa de pasta de celulosa seca, a una temperatura de 50 a 100 °C y a un valor del pH en el intervalo entre 7 y 12.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la pasta de celulosa se lava después de la primera etapa de blanqueo y después de la segunda etapa de blanqueo.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que no comprende etapas de blanqueo adicionales entre la primera y la segunda etapas de blanqueo y entre la segunda y la tercera etapas de blanqueo.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que no comprende etapas de blanqueo adicionales en las que se utilice un agente oxidante distinto de peróxido de hidrógeno y oxígeno.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la segunda etapa de blanqueo se lleva a cabo, bajo la adición de oxígeno, a una presión de 0,1 a 1,5 MPa.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que en la primera etapa de blanqueo, en la tercera etapa de blanqueo o en la primera y la tercera etapas de blanqueo se añade un formador de complejos.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que antes de la primera etapa de blanqueo comprende una etapa adicional de una deslignificación alcalina de la pasta de celulosa con oxígeno.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que después de la tercera etapa de blanqueo comprende una etapa de blanqueo adicional con peróxido de hidrógeno en una mezcla acuosa alcalina.
- 30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que antes de la primera etapa de blanqueo comprende una etapa adicional de una hidrólisis ácida con adición de un formador de complejos.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las etapas adicionales
  - a) 35 separación de la pasta de celulosa de la mezcla acuosa, obteniendo una solución acuosa con contenido en molibdato o wolframato a continuación de la primera etapa de blanqueo, la tercera etapa de blanqueo o la primera y la tercera etapas de blanqueo,
  - b) puesta en contacto de la solución acuosa obtenida en la etapa a), con contenido en molibdato o wolframato, con un material de soporte inorgánico insoluble en agua, cationizado, a un valor del pH en el intervalo entre 2 y 7, obteniendo un material de soporte cargado con molibdato o wolframato y una solución acuosa empobrecida en molibdato o wolframato,
  - 40 c) separación del material de soporte cargado con molibdato o wolframato de la solución acuosa empobrecida en molibdato o wolframato,
  - d) puesta en contacto del material de soporte cargado con molibdato o wolframato con una solución acuosa a un valor del pH en el intervalo entre 7 y 14, obteniéndose un material de soporte

empobrecido en molibdato o wolframato y una solución acuosa cargada con molibdato o wolframato,

- e) separación del material de soporte empobrecido en molibdato o wolframato de la solución acuosa cargada con molibdato o wolframato, y
- 5 f) devolución de la solución acuosa obtenida en la etapa d), cargada con molibdato o wolframato, a la primera etapa de blanqueo, a la tercera etapa de blanqueo o a la primera y la tercera etapas de blanqueo.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que el material de soporte separado en la etapa e) y empobrecido en molibdato o wolframato se emplea de nuevo en la etapa b).