

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 430**

21 Número de solicitud: 201830451

51 Int. Cl.:

G01N 5/00 (2006.01)

G01N 25/00 (2006.01)

C08H 7/00 (2011.01)

C08L 97/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

08.05.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.11.2019

Fecha de concesión:

11.05.2020

45 Fecha de publicación de la concesión:

19.05.2020

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE HUELVA (100.0%)
C/ Dr. Cantero Cuadrado 6
21071 Huelva (Huelva) ES

72 Inventor/es:

ARIZA CARMONA, Jose y
GARCIA BARNETO, Agustin

74 Agente/Representante:

ALGUACIL OJEDA, Juan

54 Título: **MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HEMICELULOSA, CELULOSA Y LIGNINA EN BIOMASAS Y PASTAS LIGNOCELULÓSICAS**

57 Resumen:

Método para la determinación del contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina en biomasas y pastas lignocelulósicas. La presente invención se refiere a un método para la caracterización de las biomasas lignocelulósicas de acuerdo con su tendencia a producir volátiles o residuos carbonosos. En este método se introduce un nuevo estándar o propiedad característica de las biomasas lignocelulósicas (herbáceas, maderas o pastas), el índice V/C, medible por análisis termogravimétrico y que puede correlacionarse con su composición y, en consecuencia, con aquellas características dependientes de ella. Con esta invención se consigue una rápida y barata determinación del contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina de los materiales lignocelulósicos, en particular de los usados en la producción de pastas, permitiendo un control de la biomasa antes de entrar en el digestor y de la pasta cruda una vez obtenida.

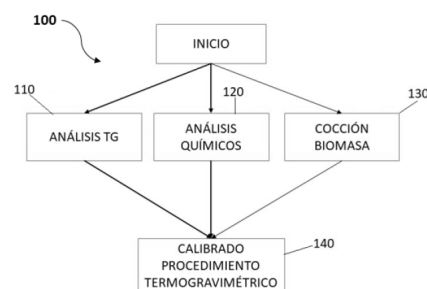


FIG. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 730 430 B2

DESCRIPCIÓN

**MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HEMICELULOSA,
CELULOSA Y LIGNINA EN BIOMASAS Y PASTAS LIGNOCELULÓSICAS**CAMPO DE LA INVENCION

5

La presente invención pertenece al campo técnico de la caracterización de materiales, más concretamente a la determinación del contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina en biomasas y pastas lignocelulósicas.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la comunidad científica existe acuerdo acerca de la estrecha relación existente entre el contenido de celulosa (no de hemicelulosa) de una madera y su rendimiento en pasta. De ahí el interés por poner a punto sistemas analíticos rápidos y baratos que permitan el análisis de
15 muchas muestras de madera. La composición de la biomasa lignocelulósica puede ser determinada mediante análisis químicos, cromatográficos o espectroscópicos. Por ejemplo, Wright y Wallis (1998) discuten la precisión de diversos métodos químicos y los comparan con la cromatografía líquida de alta presión (Wright, P., Wallis, A. 1998 Rapid determination of
20 cellulose in plantation eucalypt Woods to predict kraft pulp yield. TAPPI Journal, February 1998, 126-130). Por su parte Schimleck (2007) encuentra que la espectrometría de infrarrojo cercano (NIR) es una alternativa a los métodos tradicionales de evaluación de las propiedades de la madera y sugiere que jugará un papel importante en los futuros programas de selección de clones, sin embargo alerta de que el método necesita una calibración previa exhaustiva y que su precisión es escasa para un árbol en concreto y que debe ser usada no
25 para caracterizar individuos sino poblaciones (Schimleck, L. 2007. Near-Infrared spectroscopy: A rapid non-destructive method for measuring wood properties, and its application to tree breeding. New Zealand Journal of Forestry Science 38,1, 14-35).

Entendemos por pasta química aquella que es obtenida de la madera mediante algún
30 proceso químico de separación de la lignina. Históricamente han sido empleados métodos químicos que ocurren en medio ácido (pasta al sulfito) o en medio básico (método a la sosa, método kraft). Actualmente el más extendido es el método kraft, que se basa en un ataque a la madera con hidróxido y sulfuro de sodio (lejía blanca). La reacción química (cocción) tiene lugar en unos digestores que pueden ser continuos o no. En ellos la madera y el licor
35 blanco aumentan la temperatura hasta un valor de consigna que es mantenido durante un

tiempo estipulado para conseguir una pasta celulósica de características previamente establecidas. Actualmente el control tanto de la producción de pastas como de su blanqueo se realiza por medio de un análisis químico que determina la materia oxidable en la pasta (número kappa) (número de mililitros de solución de permanganato potásico 0,1N que es consumido por 1 gramo de pasta) mediante procedimientos normalizados (TAPPI um 235).

La optimización del proceso de producción de pasta debe tener en cuenta tanto la generación de la pasta bruta como su posterior blanqueo. El primero busca el aumento en el rendimiento de pasta cruda y el segundo disminuir el consumo de reactivos de blanqueo. En este sentido tiene gran importancia establecer el nivel adecuado de cocción que permita el funcionamiento óptimo de la sección de blanqueo. Para ello se suele utilizar un número kappa de corte a la salida de los digestores.

Dado que la materia orgánica eliminada en la madera durante la digestión se aprovecha para producir energía mediante la combustión del licor negro y la eliminada de la pasta cruda durante el blanqueo ha de ser tratada en la planta de efluentes líquidos, no es de extrañar que exista cierta presión por disminuir todo lo posible el número kappa a la salida de digestores. En cualquier caso, hay que tener en cuenta que el mismo número kappa en dos pastas no asegura una misma blanqueabilidad en ellas. La experiencia obtenida en las plantas productoras indica que la cocción de maderas de bajo rendimiento (por ejemplo, eucalipto Rostrata) debe terminarse cuando la pasta tiene un número kappa 4 o 5 unidades mayor que cuando se cuecen maderas de alto rendimiento (por ejemplo, eucalipto Globulus).

Es evidente, por tanto, que el control de los procesos de cocción y blanqueo basados en el número kappa es impreciso. En la mejora del proceso de digestión se han utilizado aditivos (por ejemplo, antraquinona o polisulfuros) y cambios en el funcionamiento del digestor orientados tanto a disminuir la degradación alcalina de carbohidratos (cocción isoterma, cocción de sólidos bajos, ...) como a evitar la deposición de xilanos o lignina en la fase final de la digestión (por ejemplo, si el pH baja de 12,5). Por otra parte, en la mejora del blanqueo los esfuerzos han estado dirigidos a la disminución del impacto medioambiental de los reactivos utilizados, orientándose hacia tecnologías libres de cloro (TCF) que hacen uso de oxígeno, ozono y agua oxigenada.

Como se ha indicado, salvo excepciones, el sistema de control del proceso de producción de pasta celulósica gira en torno a la medida del grado de deslignificación alcanzado. Tradicionalmente esta medida se ha realizado mediante una valoración redox y daba como resultado el número kappa de las pastas.

5

Recientemente se han propuesto alternativas basadas en métodos cromatográficos o espectroscópicos. Un ejemplo es la patente US4944841 que sugiere utilizar la cromatografía gaseosa para controlar el contenido de lignina en la pasta. Sin embargo, los más abundantes son los que están basados en la espectroscopía de infrarrojos. Algunos ejemplos de esto es la patente US4743339 que monitoriza el licor negro y la patente US7604712 que monitoriza la pasta. En cualquier caso, siguen utilizando el número kappa como criterio en la toma de decisiones en el control del proceso productivo.

10

Dada la dificultad de implementar esos costosos sistemas de control, en general las plantas productoras de pasta celulósica controlan el proceso de cocción a posteriori, es decir: el análisis de la pasta cruda obtenida (número kappa) sirve para modificar las condiciones del digestor aguas arriba (alcalinidad, sulfidez, temperatura, tiempo). En estas instalaciones el control de la madera es escaso, no existiendo análisis rutinarios que evalúen su calidad. En lugar de ello, departamentos especializados de la empresa suelen tomar muestras de maderas que son compradas en grandes lotes para determinar su rendimiento en pasta en condiciones similares a las que se utilizarán en la planta industrial. Se dispone, por tanto, de catálogos de propiedades de maderas que fueron adquiridas en grandes cantidades en momentos puntuales. Esta información fue útil hasta que se consumió ese lote de madera, después perdió mucha de su utilidad.

20

25

También cabe esperar cambios en la madera después de semanas o meses a la intemperie en los parques de almacenamiento de las plantas de procesamiento. Esos cambios no se tienen en cuenta.

30

Por otra parte, en general, el control del proceso de blanqueo también se realiza a posteriori por medio del número kappa de las pastas obtenidas en las sucesivas etapas. Es habitual que la pasta cruda después de ser sometida a un proceso de depurado y lavado alcalino tenga un número kappa próximo a 20. En un blanqueo ECF basado en una secuencia O-D0-PO-D1 (deslignificación con oxígeno, dióxido de cloro, peróxido de hidrógeno y dióxido de cloro) el número kappa puede reducirse hasta 1 o menos. En términos absolutos el

35

mayor descenso tiene lugar en la primera etapa (O), pero en términos relativos las más eficaces son las etapas de dióxido de cloro (D0 y D1) que pueden disminuir el kappa en más del 60 %.

5 En términos generales puede comprobarse que la investigación científica y las patentes descritas se orientan hacia un control en tiempo real de las características del licor negro y la pasta en el digestor. Esta propuesta es cara de implementar y cara de mantener, siendo
10 difícilmente justificable en términos económicos si, como se propone en la presente invención, existe un control de las características de la madera utilizada como materia prima. Desde el punto de vista de la presente invención, el control de la digestión debe desplazarse hacia la madera, ya que si ésta se caracteriza adecuadamente las condiciones de operación en el digestor pueden ser fácilmente inferidas. En este contexto es necesario identificar la madera y la pasta que de ella se obtiene mediante un parámetro (V/C) que informe adecuadamente de su composición, evitando medidas confusas como el número
15 kappa.

Cabe destacar la patente ES2359163T3, la cual propone un sistema de control de la digestión que no está basado en el número kappa. En ella se propone analizar la pasta a la salida del digestor para determinar la proporción que no es soluble en una disolución de
20 NaOH del 5% (denominada parámetro R5). Según los autores de esta patente ese parámetro R5 puede sustituir al número kappa en la caracterización de las pastas. La monitorización de las pastas con el parámetro R5 permite obtener pastas de características uniformes aunque se modifique la madera que alimenta el digestor.

25 La finalidad es monitorizar el contenido de celulosa en las pastas, suponiendo que pastas con similares contenidos de celulosa mostrarán similares características cuando sean transformadas en papel.

El método citado mide la cantidad de celulosa de la pasta cruda a través de la fracción de
30 soluble en NaOH al 5%, siendo esta una decisión arbitraria, por lo que la fiabilidad de este método se ve muy cuestionada, ya que se basa en correlaciones empíricas que se establecen posteriormente.

35

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención introduce un nuevo estándar o propiedad característica de las biomásas lignocelulósicas (herbáceas, maderas o pastas), el índice V/C, medible por análisis termogravimétrico y que puede correlacionarse con su composición y, en consecuencia, con aquellas características dependientes de ella como por ejemplo su capacidad para producir pasta de un kappa determinado o las condiciones de digestión adecuadas para producir un determinado rendimiento. Asimismo, el parámetro V/C encuentra aplicación en la caracterización de las pastas celulósicas sustituyendo con ventaja al estándar actual, el número kappa.

Con esta invención se consigue una rápida y barata determinación del contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina de los materiales lignocelulósicos, en particular de los usados en la producción de pastas, permitiendo un control de la biomasa antes de entrar en el digestor y de la pasta cruda una vez obtenida.

La principal novedad de la presente invención es la caracterización de las biomásas lignocelulósicas de acuerdo con su tendencia a producir volátiles o residuos carbonosos. Para ello es necesario utilizar el análisis termogravimétrico.

En un primer aspecto de la invención, el método para la determinación del contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina en biomásas y pastas lignocelulósicas comprende las siguientes etapas:

- (a) analizar una muestra de biomasa y/o pasta lignocelulósica mediante un análisis termogravimétrico;
- (b) representar los datos termogravimétricos obtenidos en la etapa (a) que indican el porcentaje de pérdida de masa (curva TG) y la velocidad de pérdida de masa (curva DTG) para cada tiempo y temperatura;
- (c) realizar el cálculo del índice V/C a partir de los datos termogravimétricos mediante la fórmula:

$$V/C = V/(100-V)$$

donde V es la masa de muestra volatilizada y C es la masa de muestra carbonizada, calculada como $C = 100 - V$;

- (d) determinar la cantidad de hemicelulosa, celulosa y lignina de la muestra mediante relaciones lineales que dependen del parámetro V/C.

Los datos obtenidos en método de la invención permiten calcular el índice V/C, la composición de las biomásas lignocelulósicas y las condiciones óptimas de tratamiento durante su cocción.

- 5 Esto permite anticipar el nivel de severidad del proceso de cocción, evitando pruebas de ensayo y error cuando se cambia el tipo de biomasa y, en consecuencia, mejorando el balance económico de la instalación industrial. En el caso de maderas procedentes de cultivos jóvenes, el método se puede extender a un gran número de muestras y permitiría establecer la producción potencial de celulosa en fase adulta, por tanto, sería útil en la selección de
10 clones en el vivero.

Otro aspecto de la invención se refiere a que las biomásas y pastas lignocelulósicas pueden ser maderas, pastas celulósicas, materiales herbáceos o residuales.

- 15 Otro aspecto de la invención es la posibilidad de llevar a cabo el análisis de la muestra de biomasa lignocelulósica de la etapa (a) en atmósfera inerte u oxidante.

- Otro aspecto de la invención se refiere a que el análisis de la muestra de biomasa lignocelulósica de la etapa (a) puede llevarse a cabo a velocidades de calentamiento entre 5
20 y 20°C/min, preferiblemente a 10°C/min.

Otro aspecto de la invención es la aplicación del método al final de la digestión y las sucesivas etapas de blanqueo de las biomásas y pastas lignocelulósicas.

25

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo del proceso de calibración del sistema termogravimétrico descrito en la invención.

- La Figura 2 muestra un diagrama de flujo de la determinación del índice V/C en biomásas
30 y su aplicación en la determinación de parámetros de interés en el proceso de cocción.

La Figura 3 muestra un diagrama de flujo de la determinación del índice V/C en pastas y su aplicación en la determinación de parámetros de interés en el proceso de cocción y blanqueo.

La Figura 4 muestra un diagrama de flujo de una de las realizaciones preferidas de esta invención dirigida a los módulos de procesamiento de datos.

La Figura 5 muestra un diagrama de bloques de un sistema de computación que automatiza los módulos de cálculo.

La Figura 6 muestra la relación entre el parámetro V/C (medido en atmósfera inerte) y los contenidos de celulosa y lignina de las maderas de eucalipto (a y b) y el de celulosa de las pastas crudas c).

La Figura 7 muestra la relación entre el índice kappa y el índice V/C de pastas obtenidas a partir de maderas de alto rendimiento (E2) y bajo rendimiento (E12).

La Figura 8 muestra la relación lineal entre el rendimiento en pasta de una madera hasta número kappa 16 (cuadrados) o 20 (círculos) y el parámetro V/C en atmósfera a) inerte y b) oxidante.

La Figura 9 muestra la relación lineal entre el álcali activo empleado en la cocción y el índice V/C de la madera para obtener pastas de índice kappa 16.

DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN

Habiendo descrito la presente invención, se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Es importante tener en cuenta que se realiza un proceso de calibración previo al uso del índice V/C. En él se sigue el método 100 descrito a continuación y cuyo diagrama de flujo se encuentra representado en la figura 1.

En la etapa 110 las muestras de biomاسas o pastas son sometidas a análisis termogravimétricos y sus resultados son utilizados para obtener el índice V/C según los procedimientos 220 y 230 para biomاسas y 320 y 330 para pastas celulósicas, los cuales se detallarán a continuación.

En la etapa 120 las muestras de biomاسas o pastas son sometidas a análisis químicos (HPLC, cromatografía de gases) para determinar el contenido de sus principales componentes.

En la etapa 130 las muestras de biomasa serán sometidas a cocción con diferentes álcalis activos y diversos valores del factor H para producir pastas de índices kappa prefijados.

En la etapa 140 se utilizarán los datos obtenidos de los análisis termogravimétricos y químicos para obtener las correlaciones necesarias entre el índice V/C y los parámetros de interés reseñados en los métodos 200 y 300, los cuales se detallarán a continuación.

- 5 De acuerdo con el método 100 de calibrado de la técnica puede ser aplicado a cualquier otra biomasa (madera de pino, pastas celulósicas, herbáceas, etc.) con el siguiente protocolo:
 - a) seleccionar muestras de la biomasa de interés que cubran un abanico de composiciones suficientemente amplio;
 - b) analizar químicamente esas muestras para determinar los contenidos de sus principales
 - 10 componentes (por ejemplo, usando HPLC);
 - c) realizar termogravimetrías en nitrógeno y aire;
 - d) medir el parámetro V/C; y
 - e) correlacionar los contenidos de celulosa y lignina con el parámetro V/C.

15

Una de las realizaciones preferidas de esta invención está dirigida a biomásas productoras de pasta celulósica. En ella el índice V/C es calculado de acuerdo con el método 200 descrito a continuación y cuyo diagrama de flujo se encuentra representado en la figura 2.

- 20 En la etapa 210 de análisis termogravimétrico, una muestra de 5–15 mg de biomasa se coloca en una termobalanza. El análisis termogravimétrico se realiza en nitrógeno o aire desde temperatura ambiente hasta 750°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Como resultado de este análisis se obtendrán los datos termogravimétricos que indican el porcentaje de pérdida de masa (curva TG) y la velocidad de pérdida de masa (curva DTG) para cada
- 25 tiempo y temperatura.

En la etapa 220 se procede a la deconvolución de la curva DTG. Para ello se utilizan cinco pseudo-componentes en atmósfera inerte (nitrógeno) y siete en atmósfera oxidativa (aire).

- 30 En el primer caso (nitrógeno) cuatro pseudo-componentes representan las fracciones volatilizadas de hemicelulosa, celulosa amorfa, celulosa cristalina y lignina, y el quinto la fracción volatilizada del carbón obtenido de la pirolisis de las fracciones anteriores.

En el segundo caso (aire), cuatro pseudo componentes representan las fracciones volatilizadas de hemicelulosa, celulosa amorfa, celulosa cristalina y lignina, y los otros tres representan la oxidación de los carbones producidos por hemicelulosa, celulosa y lignina.

- 5 Para conseguir un buen ajuste, la degradación térmica de los pseudo-componentes se simula con cinéticas autocatalíticas (tipo Prout- Tompkins):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k (1 - \alpha)^n (s + \alpha^m)$$

- 10 donde α representa el grado de conversión, n el orden de reacción, m el orden de nucleación (medida del grado de autocatálisis), y k la constante cinética que, a su vez, depende del factor de frecuencia k_0 , la energía de activación E y la temperatura T de acuerdo con la ecuación de Arrhenius $k = k_0 \exp(-E/RT)$.

- 15 Una vez establecidos los valores iniciales de las masas de los pseudo-componentes y de los parámetros cinéticos (factor de frecuencia, energía de activación, orden de reacción, orden de nucleación), la deconvolución se consigue a través de un proceso de optimización en el que se minimiza la diferencia entre los valores experimentales suministrados por el análisis termogravimétrico y la suma de las degradaciones térmicas de los pseudo-componentes referidos. Como resultado de este proceso de ajuste, se obtienen los valores óptimos de los parámetros cinéticos y los contenidos de los pseudo-componentes en la muestra analizada,
- 20 en particular las masas de hemicelulosa, celulosa amorfa, celulosa cristalina y lignina que han sido volatilizadas. Este proceso se puede realizar con programas como Matlab o con una hoja de cálculo.

- 25 En la etapa 230 se procede al cálculo de índice V/C. Para ello primero se calcula la masa de muestra volatilizada V sumando las masas de los cuatro primeros pseudo-componentes (representan las masas volatilizadas de hemicelulosa H_v , celulosa amorfa C_{av} , celulosa cristalina C_{cv} y lignina L_v). Seguidamente se calcula la masa de muestra carbonizada: $C = 100 - V$. En definitiva: $V/C = V/(100-V)$.

- 30 En la etapa 240 se procede al cálculo de los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina de la muestra. Este cálculo se puede realizar de dos maneras diferentes: por medio de las producciones específicas de carbón de cada uno de los componentes de la biomasa (Método 1), y por medio del índice V/C (Método 2).

Método 1: Este método es ya conocido y permite calcular las cantidades de hemicelulosa H, celulosa C y lignina L haciendo uso de las masas de hemicelulosa, celulosa y lignina volatilizadas (Hv; Cv y Lv) previamente obtenidas en el análisis termogravimétrico, evitando así calcular el parámetro V/C como paso intermedio. Para ello habría que optimizar la ecuación $H + C + L = 100$, donde $H = c_1 \cdot Hv$; $C = c_2 \cdot (C_{cv} + C_{av})$; $L = c_3 \cdot Lv$, donde los parámetros c_1 , c_2 y c_3 representan las tendencias intrínsecas de los pseudo-componentes a formar carbón. Tomando los valores iniciales estándar de acuerdo con la biomasa analizada, se puede establecer un procedimiento de ajuste similar al de la etapa 230 para calcular sus valores óptimos y, en consecuencia, los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina en la muestra. Para ello se puede usar una hoja de cálculo.

Método 2: En este método, objeto de la invención, la composición se obtiene directamente a partir del índice V/C determinado en la etapa 230. Para ello es necesario proceder a una calibración previa según el método 100 que, después de los análisis químicos y termogravimétricos de varias biomásas, permita establecer las constantes f_1 a f_5 de las siguientes relaciones lineales entre los contenidos de hemicelulosa H, celulosa C y lignina L con el índice V/C.

$$H = f_1 + f_2 \cdot (V/C)$$

$$C = f_3 + f_4 \cdot (V/C)$$

$$L = f_5 - f_6 \cdot (V/C)$$

En la etapa 250 se procede al cálculo del rendimiento potencial en pasta de una biomasa partiendo del índice V/C.

En la etapa 270 se procede al cálculo del álcali activo necesario para obtener una pasta de un índice kappa prefijado partiendo del índice V/C.

En la etapa 260 se procede al cálculo del índice H necesario para obtener una pasta de un índice kappa prefijado partiendo del índice V/C.

Para los cálculos de las etapas 250, 260 y 270 es necesario una calibración previa según el método 100.

Otra de las realizaciones preferidas de esta invención está dirigida a determinación del índice V/C en pastas y su aplicación en la determinación de parámetros de interés en el proceso de cocción y blanqueo. En este ejemplo el índice V/C es calculado de acuerdo con el método 300 descrito a continuación y cuyo diagrama de flujo se encuentra representado en la figura 3.

5

En la etapa 310 de análisis termogravimétrico, una muestra de 5–15 mg del material a analizar se coloca en una termobalanza. El análisis termogravimétrico se realiza en nitrógeno o aire desde temperatura ambiente hasta 750°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Como resultado de este análisis se obtendrán los datos termogravimétricos que indican el porcentaje de pérdida de masa (curva TG) y la velocidad de pérdida de masa (curva DTG) para cada tiempo y temperatura.

10

En la etapa 320 se procede a la deconvolución de la curva DTG. Para ello se utilizan cinco pseudo-componentes en atmósfera inerte (nitrógeno) y siete en atmósfera oxidativa (aire).

15

En el primer caso (nitrógeno) cuatro pseudo-componentes representan las fracciones volatilizadas de hemicelulosa, celulosa amorfa, celulosa cristalina y lignina, y el quinto la fracción volatilizada del carbón obtenido de la pirolisis de las fracciones anteriores.

20

En el segundo caso (aire), cuatro pseudo componentes representan las fracciones volatilizadas de hemicelulosa, celulosa amorfa, celulosa cristalina y lignina, y los otros tres representan la oxidación de los carbones producidos por hemicelulosa, celulosa y lignina.

Para conseguir un buen ajuste, la degradación térmica de los pseudo-componentes se simula con cinéticas autocatalíticas (tipo Prout- Tompkins):

25

$$\frac{d\alpha}{dt} = k (1 - \alpha)^n (s + \alpha^m)$$

donde α representa el grado de conversión, n el orden de reacción, m el orden de nucleación (medida del grado de autocatálisis), y k la constante cinética que, a su vez, depende del factor de frecuencia k_0 , la energía de activación E y la temperatura T de acuerdo con la ecuación de

30

Arrhenius $k = k_0 \exp(-E/RT)$.

Una vez establecidos los valores iniciales de las masas de los pseudo-componentes y de los parámetros cinéticos (factor de frecuencia, energía de activación, orden de reacción, orden

de nucleación), la deconvolución se consigue a través de un proceso de optimización en el que se minimiza la diferencia entre los valores experimentales suministrados por el análisis termogravimétrico y la suma de las degradaciones térmicas de los pseudo-componentes referidos. Como resultado de este proceso de ajuste, se obtienen los valores óptimos de los parámetros cinéticos y los contenidos de los pseudo-componentes en la muestra analizada, en particular las masas de hemicelulosa, celulosa amorfa, celulosa cristalina y lignina que han sido volatilizadas (H_v , Cav , Ccv , L_v). Este proceso se puede realizar con programas como Matlab o con una hoja de cálculo.

En la etapa 330 se procede al cálculo de índice V/C. Para ello primero se calcula la masa de muestra volatilizada V sumando las masas de los cuatro primeros pseudo-componentes (representan las masas volatilizadas de hemicelulosa H_v , celulosa amorfa Cav , celulosa cristalina Ccv y lignina L_v). Seguidamente se calcula la masa de muestra carbonizada: $C = 100 - V$. En definitiva: $V/C = V/(100-V)$.

En la etapa 340 se procede al cálculo de los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina de la muestra. Este cálculo se puede realizar de dos maneras diferentes: por medio de las producciones específicas de carbón de cada uno de los componentes de la biomasa (Método 1), y por medio del índice V/C (Método 2).

Método 1: Este método es ya conocido y permite calcular las cantidades de hemicelulosa H, celulosa C y lignina L haciendo uso de las masas de hemicelulosa, celulosa y lignina volatilizadas (H_v ; C_v y L_v) previamente obtenidas en el análisis termogravimétrico, evitando así calcular el parámetro V/C como paso intermedio. Para ello habría que optimizar la ecuación $H+C+L = 100$, donde $H=c_1 \cdot H_v$; $C=c_2 \cdot (Ccv+Cav)$; $L= c_3 \cdot L_v$, donde los parámetros c_1 , c_2 y c_3 representan las tendencias intrínsecas de los pseudo-componentes a formar carbón.

Tomando los valores iniciales estándar de acuerdo con la biomasa analizada, se puede establecer un procedimiento de ajuste similar al de la etapa 330 para calcular sus valores óptimos y, en consecuencia, los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina en la muestra. Para ello se puede usar una hoja de cálculo.

Método 2: En este método, objeto de la invención, la composición se obtiene directamente a partir del índice V/C determinado en la etapa 330. Para ello es necesario proceder a una calibración previa según el método 100 que, después de los análisis químicos y

termogravimétricos de varias biomásas, permita establecer las constantes f1 a f5 de las siguientes relaciones lineales entre los contenidos de hemicelulosa H, celulosa C y lignina L con el índice V/C.

$$H = f1+f2 \cdot (V/C)$$

$$C = f3+f4 \cdot (V/C)$$

$$L = f5-f6 \cdot (V/C)$$

5 En la etapa 350 se procede al cálculo del índice kappa de la pasta partiendo del índice V/C.

En la etapa 360 se procede al cálculo de la cristalinidad de la celulosa de la pasta partiendo del índice V/C.

10 Para los cálculos de las etapas 350 y 360 es necesario una calibración previa según el método 100.

La figura 4 muestra un diagrama de flujo de una de las realizaciones preferidas de esta invención dirigida a los módulos de procesamiento de datos.

15

El módulo 410 recibe los datos termogravimétricos de biomásas y/o pastas celulósicas. El módulo 420 calcula el índice V/C. El módulo 430 calcula la composición de biomásas a partir del índice V/C o a partir de los datos termogravimétricos y las producciones específicas de carbón. El módulo 440 calcula la composición de pastas a partir del índice V/C o a partir de los datos termogravimétricos y las producciones específicas de carbón. El módulo 450 calcula el rendimiento en pasta de una determinada biomasa. El módulo 470 calcula el factor H necesario para que la cocción de una biomasa produzca una pasta de las características deseadas. El módulo 490 calcula el álcali activo necesario para que la cocción de una biomasa produzca una pasta de las características deseadas. El módulo 460 calcula la índice kappa de una pasta de índice V/C dado. El módulo 480 calcula la cristalinidad de una pasta de índice V/C dado.

20

25

Por otra parte, la figura 5 muestra un diagrama de bloques de un sistema de computación 500 en el que la presente invención puede ser implementada.

30

El sistema de computación tiene una unidad central de procesamiento (procesador) 520, una interface de entrada/salida 530 y un circuito soporte 540. En ciertas realizaciones de la

presente invención, donde el sistema de cómputo requiera una interface humana directa, también serán necesarios un visualizador 510 y un dispositivo de entrada de datos 550 tales como teclado o ratón.

- 5 El visualizador 510, el dispositivo de entrada de datos 550, el procesador 520 y el circuito soporte 540 estarán conectados a un bus (sistema digital que transfiere datos entre los componentes de una computadora o entre varias computadoras) que, a su vez, estará conectado a la memoria 560. Las memorias de almacenamiento de programas 570 y de datos 580 pueden incluir unidades de memoria volátiles (RAM) o no volátiles (ROM) y pueden
10 contener también discos duros y capacidad de almacenamiento de copias de seguridad.

La memoria de almacenamiento de programas 570 almacena los módulos de software y datos asociados, y en particular guardará los módulos 410 a 490 descritos en la figura 4.

- 15 La memoria de almacenamiento de datos 580 guardará los resultados y otros datos generados por uno o más módulos de la presente invención. Este sistema informático 500 puede ser un ordenador personal, minicomputador, o similar. El sistema informático 500 soporta un sistema operativo, por ejemplo, almacenado en la memoria de almacenamiento de programas 570 y ejecutado en el procesador 520.

20

Ejemplo 1.- Correlación entre la composición de maderas de eucalipto y sus pastas de índice kappa 16 con los índices V/C.

- 25 Se realizó una selección de maderas de manera que se cubriera el mayor espectro posible de rendimientos en pasta después de la cocción por el método kraft.

Una vez sometidas a extracción en acetona, todas las muestras fueron sometidas a dos tipos de análisis: determinación de lignina Klason y HPLC para determinar los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina y termogravimetría para determinar el índice V/C de acuerdo
30 con el procedimiento previamente descrito. Para ello 5 mg de cada una de ellas fueron calentados en una termobalanza desde temperatura ambiente hasta 700°C en atmosferas inerte (nitrógeno) y oxidativa (aire). Las velocidades de calentamiento fueron 5, 10 y 20°C/min.

- Se comprobó que el índice V/C mantiene una relación lineal con los contenidos de celulosa y
35 lignina de las maderas y con el contenido de celulosa de las pastas crudas (ver figura 6). Los

datos expuestos en la Figura 6 pertenecen a velocidades de calentamiento de 10°C/min y atmósfera inerte.

La tabla 1 recoge la información obtenida de 12 maderas de diferentes especies de eucalipto y sus respectivas pastas crudas de kappa 16. Las maderas de eucalipto están ordenadas desde la de mayor rendimiento en pasta (E1) hasta la de menor rendimiento (E12).

Tabla 1. Parámetro V/C (en nitrógeno y aire) y composición de las maderas de eucalipto y de las pastas crudas de número kappa 16 obtenidas después del proceso de cocción.

Maderas						Pastas crudas kappa 16					
	Cel g/100g	Hem g/100g	Lig g/100g	V/C (N)	V/C (A)		Cel g/100g	Hem g/100g	Lig g/100g	V/C (N)	V/C (A)
E1	47,1	23,6	29,0	3,34	2,39	P1	76,8	17,8	5,1	4,39	3,35
E2	45,4	24,1	29,9	2,83	2,25	P2	77,0	18,1	5,0	4,12	3,32
E3	44,5	23,8	30,1	3,13	2,27	P3	74,8	19,5	4,5	3,84	2,90
E4	46,4	22,0	29,6	3,08	2,25	P4	74,0	20,2	4,6	3,67	2,75
E5	44,4	22,2	31,5	2,86	2,08	P5	74,9	19,0	4,3	3,76	2,76
E6	45,9	22,5	31,4	2,93	2,18	P6	76,3	18,9	4,1	4,03	2,87
E7	44,5	21,4	32,6	2,93	2,07	P7	77,1	17,7	4,1	4,02	3,02
E8	45,3	20,6	31,5	2,94	2,16	P8	75,7	18,7	4,3	4,28	2,97
E9	45,7	19,5	33,6	2,75	2,05	P9	76,1	18,7	4,3	4,22	3,04
E10	43,9	20,2	33,8	2,66	2,05	P10	76,3	19,1	4,5	3,67	2,78
E11	40,5	19,2	38,8	2,27	1,58	P11	80,9	14,8	3,6	5,31	3,58
E12	38,0	19,6	41,0	1,66	1,41	P12	79,0	15,8	4,6	4,69	3,37

-Cel: Celulosa; Hem: Hemicelulosa; Lig: Lignina

-V/C: cociente entre la masa volatilizada y carbonizada durante el calentamiento en nitrógeno (N) o en aire (A).

-Madera: E1-E8 Globulus; E9-E11 Urograndis; E12 Rostrata.

Una vez sometidas a extracción en acetona, todas las muestras fueron sometidas a dos tipos de análisis: determinación de lignina Klason y HPLC para determinar los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina y termogravimetría para determinar el índice V/C de acuerdo con el método previamente descrito. Para ello, 5mg de cada una de ellas fueron calentados en una termobalanza desde temperatura ambiente hasta 700°C en atmosferas inerte (nitrógeno) y oxidativa (aire).

Las velocidades de calentamiento fueron 5, 10 y 20°C/min, siendo los datos expuestos los que se obtuvieron con 10°C/min. Como puede comprobarse, el índice V/C mantiene una relación lineal con los contenidos de celulosa y lignina de las maderas y con el contenido de celulosa de las pastas crudas (ver figura 6). Los datos expuestos son los que corresponden a V/C en atmósfera inerte. Habitualmente el parámetro V/C medido en atmósfera inerte cambia entre 2,0 y 3,5 en las maderas y entre 3,5 y 5,5 en las pastas, independientemente del origen de la muestra analizada.

Según muestra la tabla 1, las pastas del mismo kappa (16) pueden presentar composiciones que difieren hasta en un 6 % en celulosa o hemicelulosa. Se ha comprobado que las pastas de un determinado índice kappa procedentes de maderas de bajo rendimiento (E11 y E12) que (para eliminar sus elevados contenidos de lignina) han sido sometidas a elevadas alcalinidades en el digestor, producen pastas con mayor proporción de celulosa que las maderas de alto rendimiento (ver tabla 1).

La elevada alcalinidad que se ha utilizado en su producción elimina más lignina a costa de degradar más los carbohidratos, principalmente la hemicelulosa, y producir una pasta con menor viscosidad. Evidentemente estas pastas presentarán unas propiedades físicas diferentes a las de las pastas obtenidas de maderas de alto rendimiento, que han sido obtenidas con digestiones alcalinas menos agresivas y conserven aún mayor proporción de hemicelulosa y un mayor grado de polimerización en la celulosa.

En este sentido hay que tener en cuenta que el número kappa es una medida de la materia oxidable presente en la pasta y que para pastas obtenidas de frondosas (p.e. eucalipto) las mayores contribuciones al número kappa total las hacen la lignina residual y los ácidos hexenurónicos (HexA) formados durante la cocción (además pueden ser de importancia los grupos carbonilo). Dado que los contenidos de lignina y HexA de las pastas evolucionan de manera inversa ante cambios de alcalinidad en el digestor, puede ocurrir que haya pastas con el mismo número kappa que pertenezcan a dos categorías diferentes: las que tienen bajo contenido de lignina y alto de HexA y las de alto contenido en lignina y bajo de HexA. Entre ambos extremos caben todas las posibilidades intermedias. En definitiva, obtener pastas del mismo índice kappa a partir de maderas diferentes no garantiza obtener productos de la misma composición y comportamiento físico-químico.

Este hecho que se ha descrito es conocido en la industria de la pasta celulósica, pero ante la ausencia de un nuevo índice que resuelva las carencias del índice kappa, la industria debe recurrir a soluciones empíricas como las que se utilizan en las plantas que tienen dos líneas de cocción, una especializada en maderas de alto rendimiento y otra en maderas de bajo rendimiento.

En este tipo de instalaciones es conocido que las pastas crudas del mismo número kappa obtenidas en las dos líneas de producción tienen comportamientos muy diferentes en las etapas posteriores de blanqueo y que, por tanto, si se desean mezclar esas pastas en una tina de descarga común que alimente el proceso de deslignificación-blanqueo posterior es necesario que la línea alimentada con maderas de bajo rendimiento produzca una pasta con un número kappa varias unidades superior al que se obtiene en la línea de madera de alto rendimiento. De esta manera, a partir de maderas diferentes, los ingenieros de proceso producen pastas de diferentes índices kappa sin saber, hasta ahora, que estaban produciendo pastas del mismo índice V/C.

El método de la invención se encuentra respaldado por los ensayos realizados, como los representados en la Figura 7, en el que pasta de número kappa 16 procedente de una madera de alto rendimiento (p.e. Globulus E2) tiene el mismo índice V/C que una pasta de número kappa 21 que procede de una madera de bajo rendimiento como es el eucalipto Rostrata (E12).

Ejemplo 2.- Determinación del rendimiento en pasta de diversas muestras de eucalipto.

Método termogravimétrico para la selección de maderas en base a su rendimiento en pasta. Utilidad del parámetro V/C en la estimación de los rendimientos en pasta de maderas de diferentes especies de eucalipto.

Tabla 2. Caracterización del proceso de cocción de diferentes maderas de eucalipto y de la pasta cruda obtenida según el número kappa establecido.

Madera	Pasta Número kappa 20			Pasta Número kappa 16		
	Álcali activo (g/100mL)	Rendimiento pasta (g/100g)	Viscosidad (mL/g)	Álcali activo (g/100mL)	Rendimiento o pasta (g/100g)	Viscosidad (mL/g)
E1	12,5	56,9	1450	14,5	54,1	1316
E2	13,5	56,1	1402	15,0	54,2	1297
E3	13,0	56,1	1365	16,0	53,1	1165

	Pasta Número kappa 20			Pasta Número kappa 16		
Madera	Álcali activo (g/100mL)	Rendimiento pasta (g/100g)	Viscosidad (mL/g)	Álcali activo (g/100mL)	Rendimiento pasta (g/100g)	Viscosidad (mL/g)
E4	14,0	55,0	1337	17,0	52,0	1175
E5	14,0	54,2	1382	16,0	51,0	1293
E6	14,5	52,8	1301	17,0	50,1	1167
E7	16,0	50,6	1250	20,0	48,2	1066
E8	17,0	50,9	1171	19,0	47,7	1059
E9	18,0	47,7	1213	21,0	46,7	1035
E10	17,5	48,5	1192	21,0	45,6	1043
E11	18,0	46,9	1109	21,0	45,3	966
E12	18,0	41,4	1055	22,0	38,3	836

-Madera: E1-E8 Globulus; E9-E11 Urograndis; E12 Rostrata.

-Álcali activo: Mide el contenido de NaOH y Na₂S en el licor blanco y se expresa 10 como gramos de Na₂O en 100mL de licor blanco.

5 -Rendimiento pasta: Medido como gramos de pasta obtenida por cada 100g de madera tratada.

Como se describe en el procedimiento 100 de la presente invención, en la tabla 2 se resumen los resultados obtenidos al someter diversas maderas de eucalipto (de variedades Glóbulus, Urograndis y Rostrata) a cocciones con diferentes niveles de álcali activo. En todas las pruebas se mantuvieron estables las siguientes variables: hidromódulo 3,5:1, sulfidez 25%, temperatura máxima 165°C, tiempo de subida de la temperatura 90 minutos, tiempo de reposo de la temperatura 50 minutos (factor H=578). Después de cada ensayo fueron medidos los siguientes parámetros: álcali residual, rendimiento bruto, rechazo de incocidos, índice kappa y viscosidad de la pasta obtenida.

15

Para cada madera el rendimiento aumentó a medida que disminuyó el número kappa de la pasta obtenida. En todos los casos se obtuvo una relación lineal entre ambos parámetros. Esto permitió establecer por interpolación el álcali activo que produce pastas con número kappa 16 o 20. Asimismo se comprobó que: i) la viscosidad de la pasta obtenida disminuía linealmente a medida que aumentaba el álcali activo de la cocción, y ii) existía una relación lineal entre la viscosidad de la pasta y el rendimiento medido.

20

Dado que tanto la tendencia a producir volátiles (o carbón) de una madera como su rendimiento en pasta dependen de la composición, es esperable que exista algún tipo de relación entre ambas variables. La figura 8 muestra que esa relación existe y es especialmente

25

sencilla: las maderas con mayores parámetros V/C son también las que producen mayor rendimiento en pasta, tanto para número kappa 16 como para número kappa 20.

En definitiva, el contenido en celulosa afecta en la misma proporción a la formación de volátiles y la producción de pasta. Este hecho es de sumo interés para la selección de clones de alto rendimiento ya que se dispondría de una alternativa a la espectroscopia de infrarrojos (NIR) como análisis rápido y barato en la medida del contenido de celulosa en las plantaciones forestales. En este sentido las ventajas de la termogravimetría parecen evidentes ya que sus resultados no vienen afectados por tantas variables.

Ejemplo 3.- Determinación del álcali activo óptimo para obtener una pasta celulósica de índice kappa prefijado.

La figura 9 muestra la relación lineal existente entre el álcali activo de diversas cocciones y los índices V/C de las maderas de eucalipto utilizadas en la obtención de pastas de índice kappa 16. Este hecho muestra que el control termogravimétrico de la madera de eucalipto permite establecer a priori las condiciones óptimas de operación en el proceso de cocción.

Ejemplo 4.- Procedimiento para la aplicación del control termogravimétrico en la industria de la pasta celulósica

La aplicación del control termogravimétrico de la madera y las pastas celulósicas de acuerdo a la presente invención tiene dos grandes ventajas sobre el actual: i) la empresa puede adquirir en el mercado maderas en función de criterios económicos ya que el desconocimiento de su comportamiento durante la cocción no implicará caros análisis previos que orienten al ingeniero durante su cocción, y ii) las condiciones de cocción serán fijadas con anterioridad a la digestión de la madera, sin esperar a que posteriores análisis del número kappa de la pasta obtenida informen de los cambios necesarios en álcali activo o factor H.

El procedimiento para la aplicación de la presente invención sería el siguiente:

i. Adaptación al sistema de digestión de la planta industrial

Para su aplicación en una instalación industrial concreta, el método propuesto en la presente invención requiere un proceso de adaptación a los procedimientos de cocción usados en ella.

El objetivo sería introducir las correcciones necesarias en las correlaciones estándar ya conocidas entre tipo de madera, condiciones de cocción y características de la pasta obtenida. Serían necesarias varias cocciones controladas, realizadas en los digestores de la factoría, aplicadas a las maderas habituales al objeto de producir las pastas habituales. Como
5 resultado final de este proceso se tendrán datos termogravimétricos de maderas y pastas que estarán relacionados entre sí por medio de procesos de cocción propios de cada factoría industrial. Aplicar método 100 de calibración.

ii. Aplicación en la selección de clones de alto rendimiento en pasta

10 Se tomará una muestra de madera (del orden de miligramos) para realizar el análisis termogravimétrico correspondiente y calcular el parámetro V/C. Este último informará del contenido en celulosa y lignina y el rendimiento potencial en pasta.

iii. Optimización de las condiciones de digestión

15 Una vez determinado el parámetro V/C de la madera y realizadas las pruebas de adaptación al proceso de cocción de la factoría, el ingeniero de control podrá adoptar las condiciones de digestión adecuadas para obtener una pasta de V/C o número kappa prefijado. Para confirmar que el proceso de digestión está operando de manera adecuada se realizará el análisis termogravimétrico de las pastas crudas obtenidas. De esta manera se confirmará que se ha
20 alcanzado el valor consigna del parámetro V/C y, en caso contrario, se podrán adoptar las medidas necesarias para conseguirlo.

REIVINDICACIONES

1. Método para la determinación del contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina en biomasas y pastas lignocelulósicas, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) analizar una muestra de biomasa y/o pasta lignocelulósica mediante un análisis termogravimétrico;
- (b) representar los datos termogravimétricos obtenidos en la etapa (a) que indican el porcentaje de pérdida de masa (curva TG) y la velocidad de pérdida de masa (curva DTG) para cada tiempo y temperatura;
- 10 (c) realizar el cálculo del índice V/C a partir de los datos termogravimétricos mediante la fórmula:

$$V/C = V/(100-V)$$

donde V es la masa de muestra volatilizada y C es la masa de muestra carbonizada, calculada como $C = 100 - V$;

- 15 (d) determinar la cantidad de hemicelulosa, celulosa y lignina de la muestra mediante relaciones lineales que dependen del parámetro V/C.

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque las biomasas y pastas lignocelulósicas se seleccionan del grupo que comprende maderas, pastas celulósicas, materiales herbáceos o residuales.

- 20 3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el análisis de la muestra de biomasa lignocelulósica de la etapa (a) puede llevarse a cabo en atmósfera inerte u oxidante.

4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el análisis de la muestra de biomasa lignocelulósica de la etapa (a) puede llevarse a cabo a velocidades de calentamiento entre 5 y 20°C/min.

- 25 5. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el análisis de la muestra de biomasa lignocelulósica de la etapa (a) puede llevarse a cabo a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque puede ser empleado al final de la digestión y las sucesivas etapas de blanqueo de las biomasas y pastas
30 lignocelulósicas.

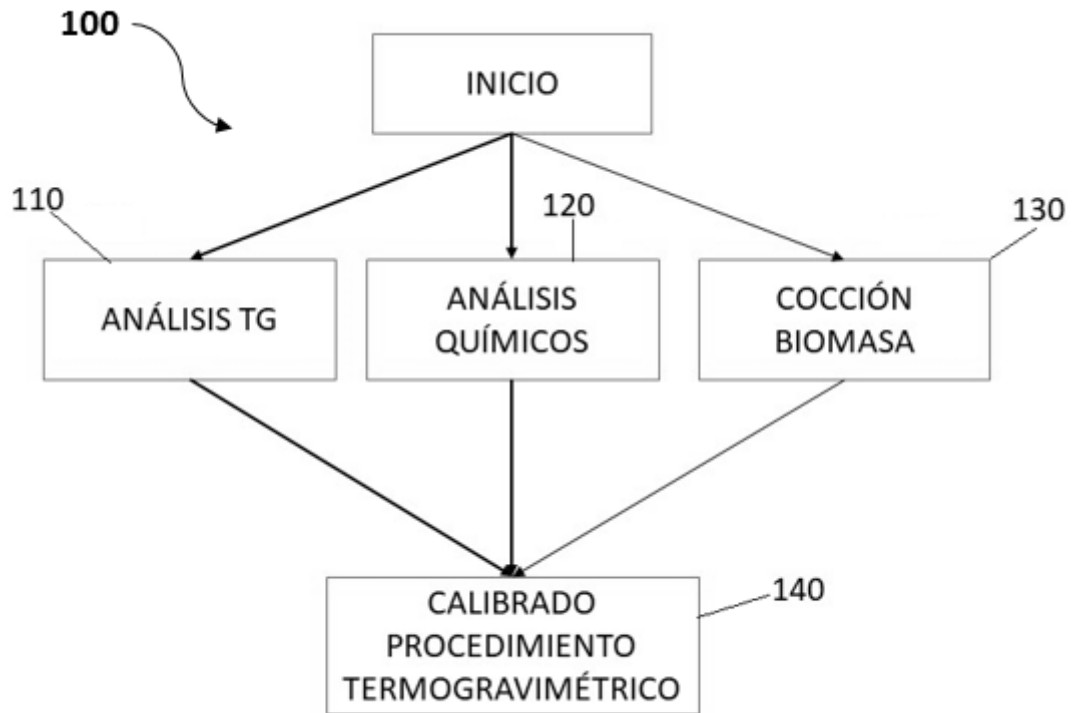


FIG. 1

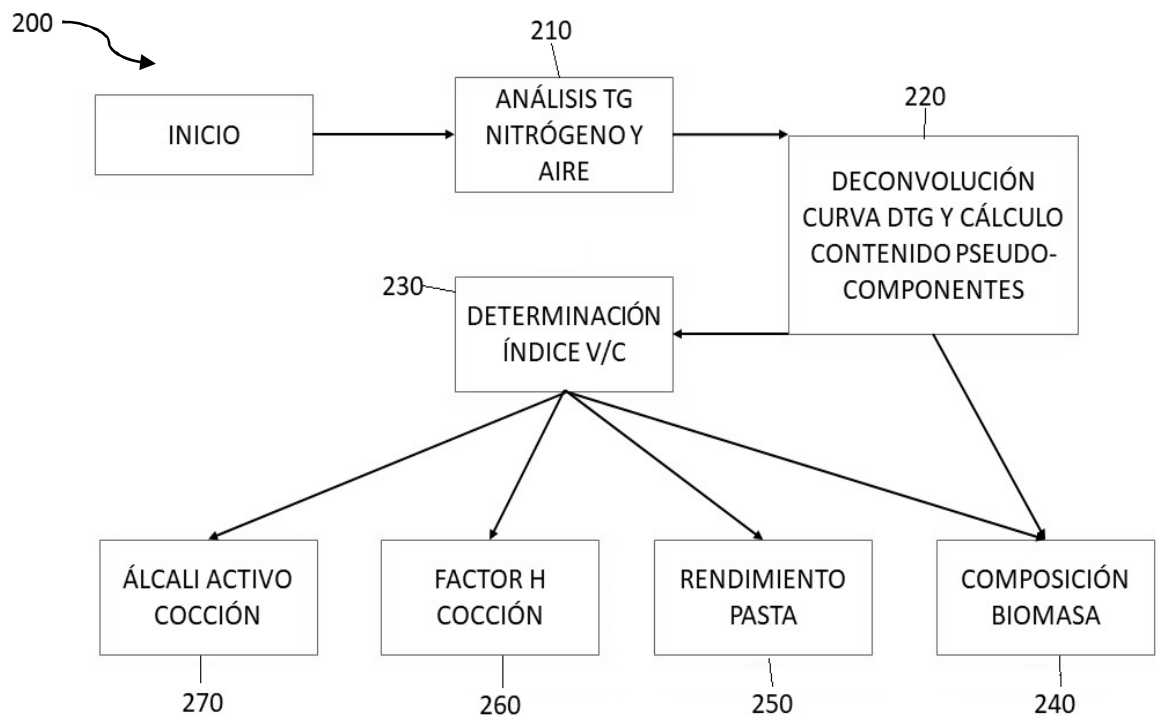


FIG. 2

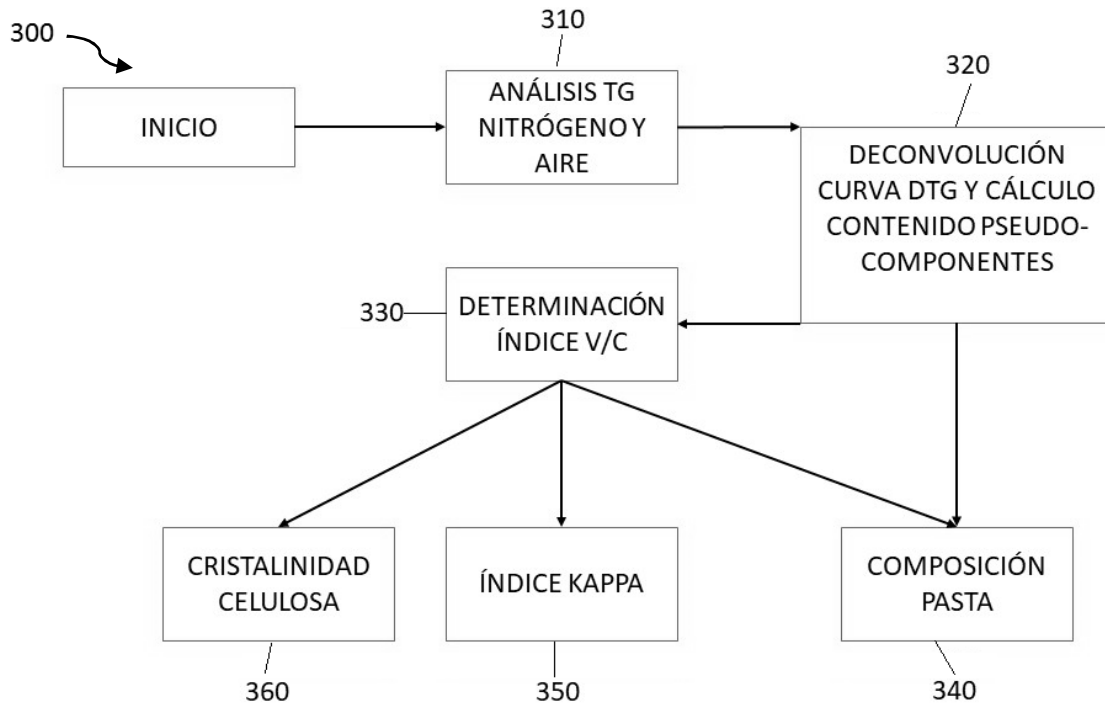


FIG. 3

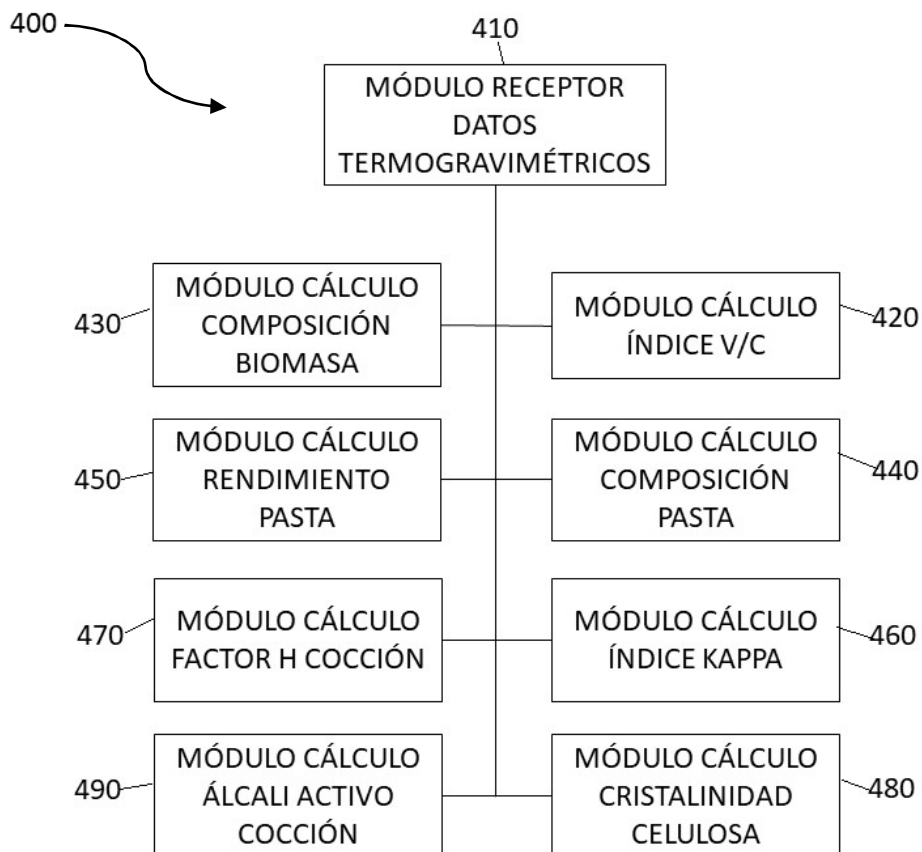


FIG. 4

SISTEMA INFORMÁTICO 500

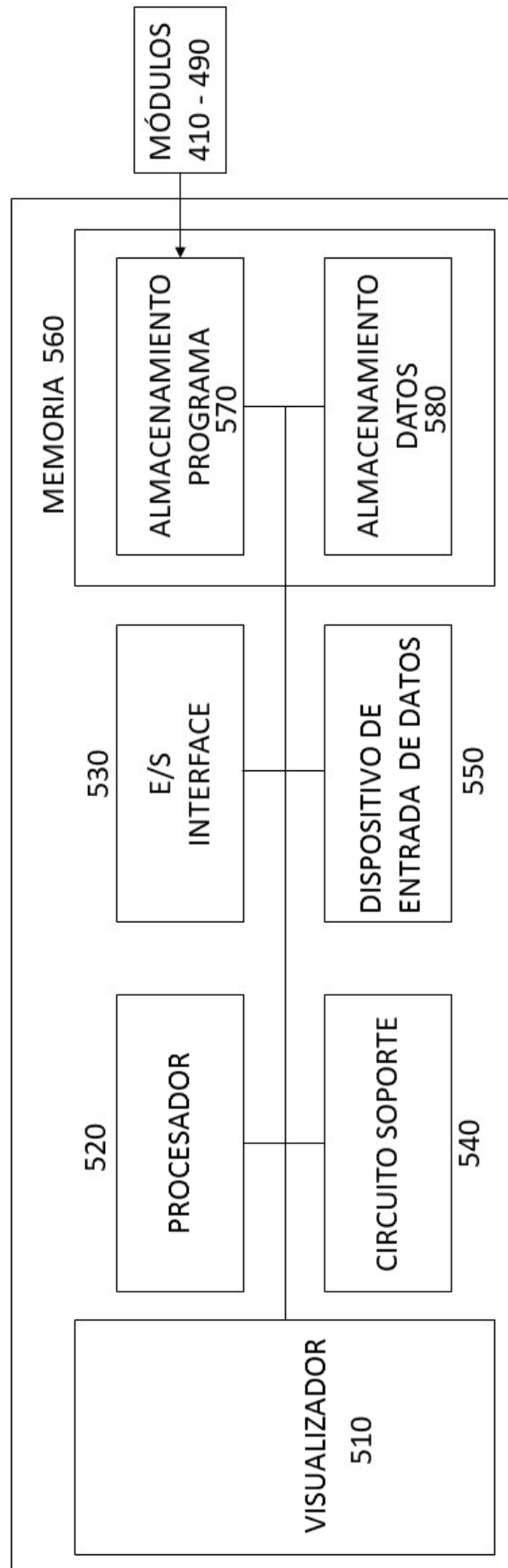


FIG. 5

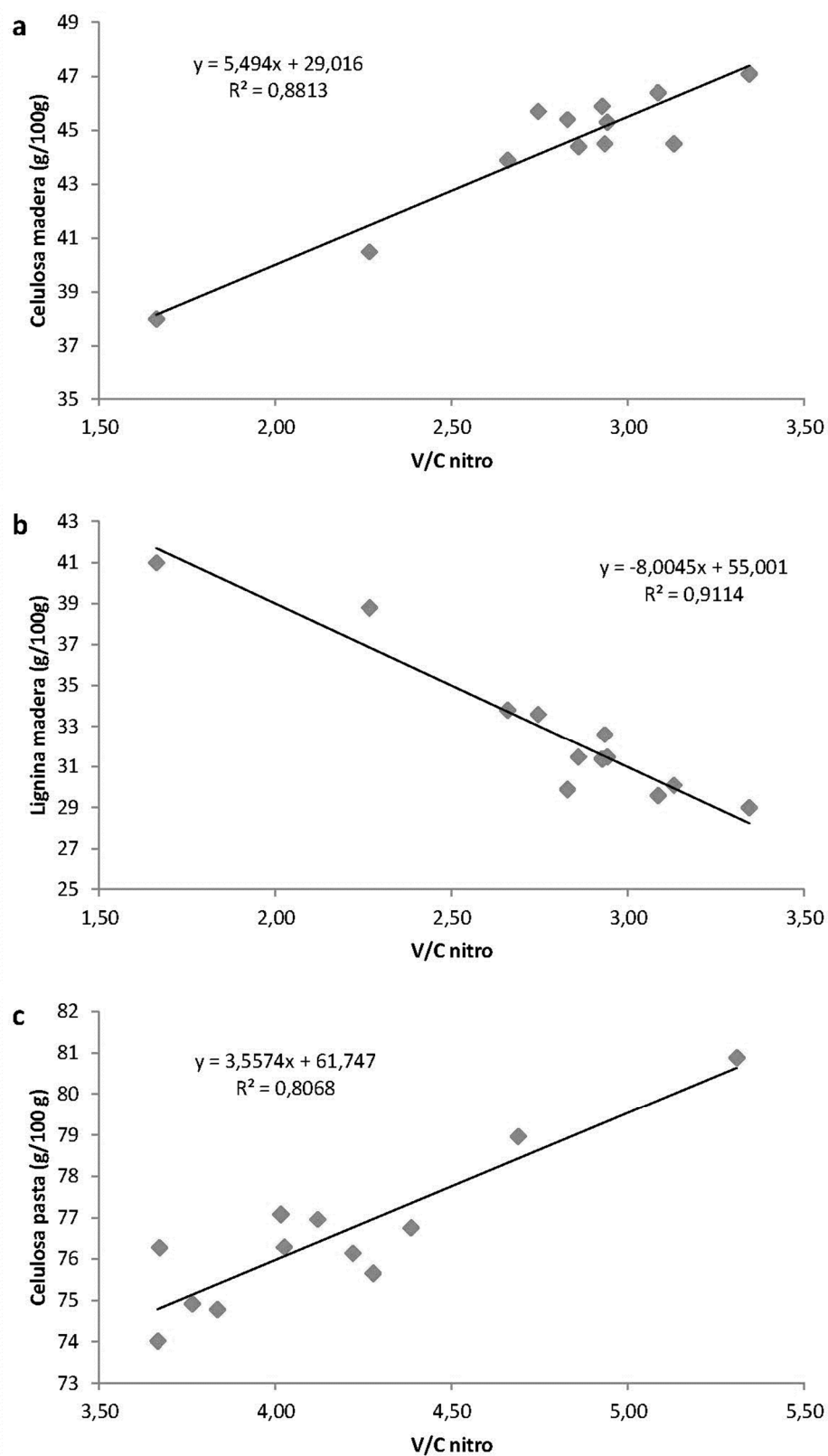


FIG. 6

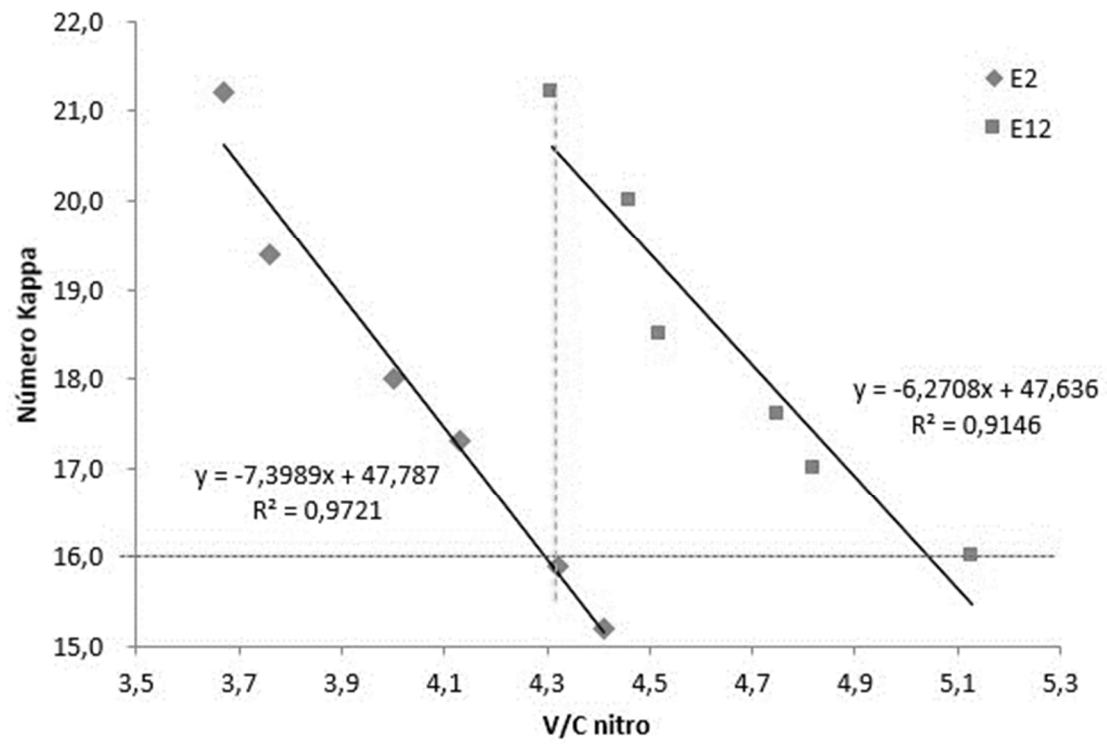


FIG. 7

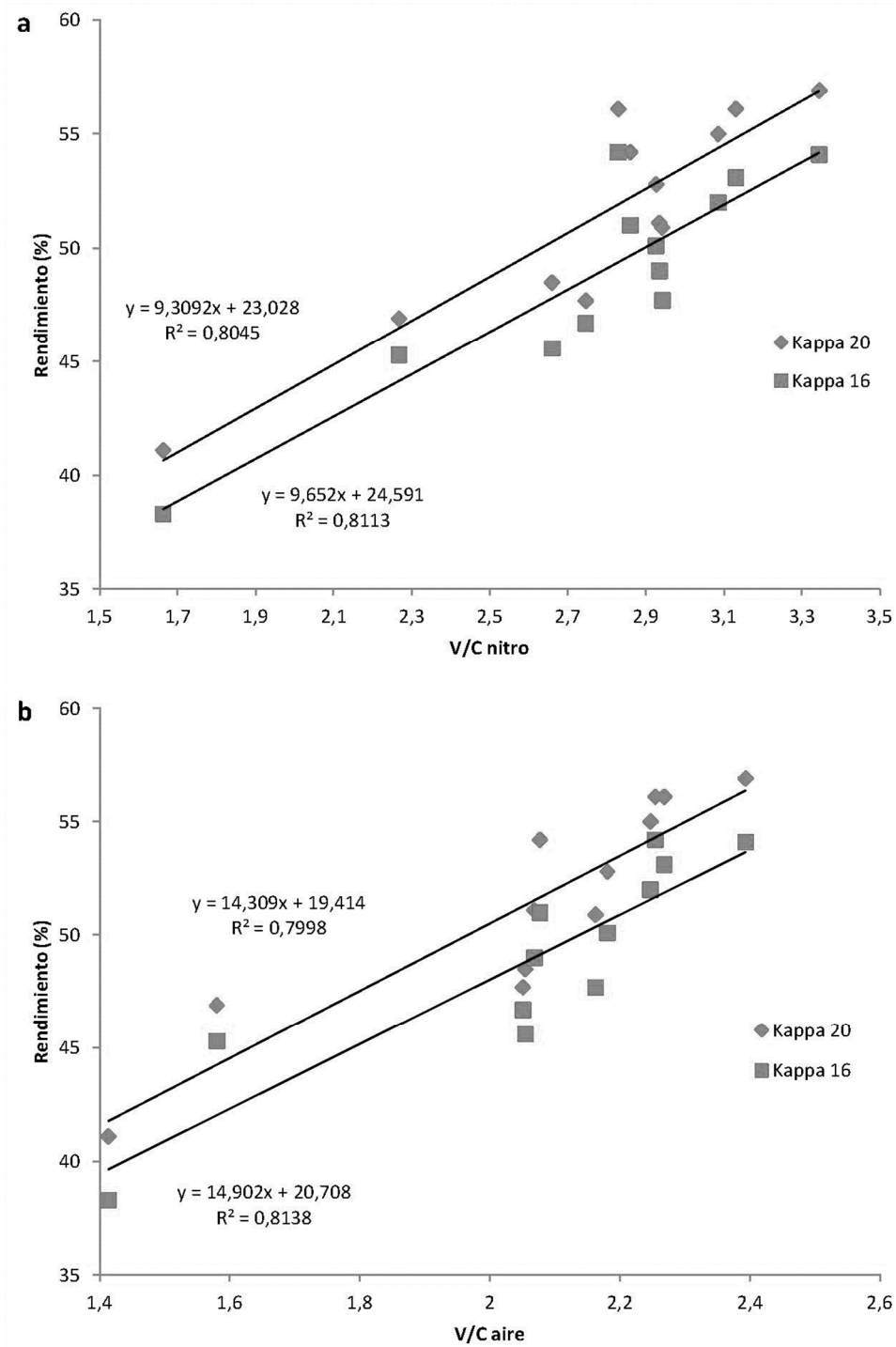


FIG. 8

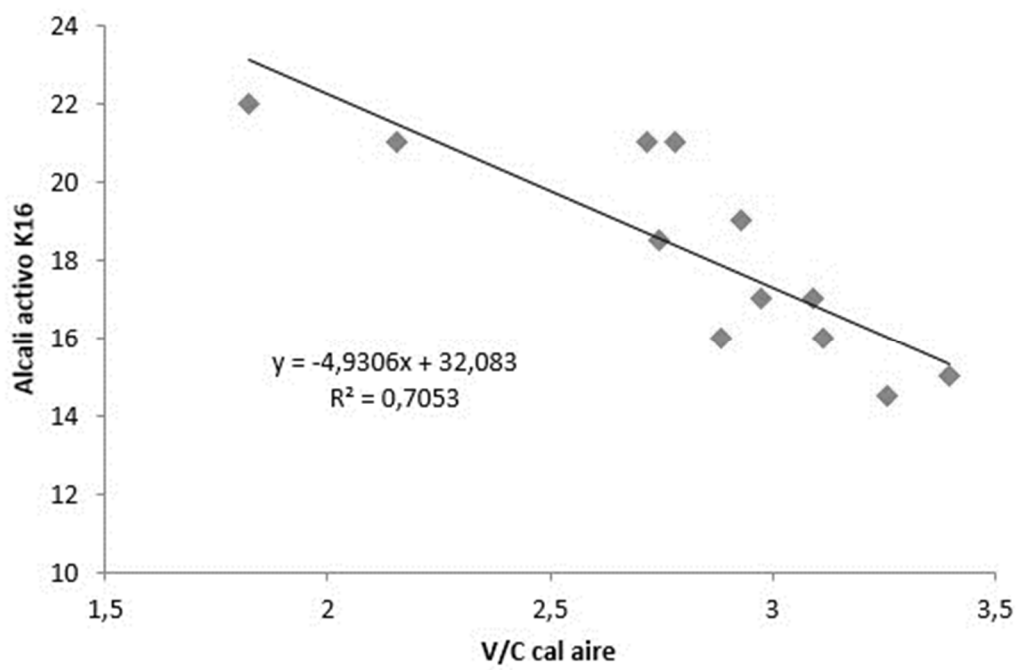


FIG. 9