

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 432**

51 Int. Cl.:

D21C 1/02 (2006.01)

D21C 1/04 (2006.01)

D21C 1/06 (2006.01)

D21C 3/02 (2006.01)

D21C 3/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.05.2011 PCT/SE2011/050610**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2012 WO12158075**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2011 E 11865841 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2707539**

54 Título: **Procedimiento compacto para producir pasta papelera prehidrolizada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.01.2020

73 Titular/es:
**VALMET AKTIEBOLAG (100.0%)
851 94 Sundsvall, SE**

72 Inventor/es:
**TROLIN, DANIEL;
ANTONSSON, STEFAN;
SAETHERÅSEN, JONAS y
LINDSTRÖM, MIKAEL**

74 Agente/Representante:
CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 737 432 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 compacto para producir pasta papelera prehidrolizada.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de pasta papelera en el que la hemicelulosa se hidroliza en hidrolizado y la lignina se disuelve mediante un procedimiento de cocción tipo kraft para liberar fibras de celulosa. Aún más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una pasta papelera que presenta un alto contenido de alfa celulosa y se puede comercializar como pasta papelera soluble.

Antecedentes de la invención

15 Tradicionalmente existen en esencia dos procedimientos para la producción de pastas papeleras especiales que presentan un alto contenido de alfa celulosa. Estos procedimientos incluyen la cocción con sulfito ácido y la cocción prehidrólisis-sulfato (tipo kraft). El primero se desarrolló a fines del siglo XIX y el segundo en la década de 1930, ver, por ejemplo, Rydholm, SE, Pulping Processes, págs. 649 a 672, Interscience Publishers, New York, 1968. La idea básica en ambos procedimientos es eliminar la mayor cantidad posible de hemicelulosa de las fibras de celulosa en relación con la deslignificación, para obtener un alto contenido de alfa celulosa, es decir, cadenas poliméricas que presenten un grado relativamente alto de polimerización y no moléculas de hemicelulosa cortas con una estructura molecular de injerto al azar.

25 En el procedimiento de sulfito tradicional, la retirada de las hemicelulosas tiene lugar durante la cocción, de forma simultánea con la disolución de la lignina. Las condiciones de cocción en este caso son altamente ácidas y la temperatura varía de 140°C a 150°C, de modo que se favorece la hidrólisis. El resultado, sin embargo, es siempre un compromiso en relación con la deslignificación. Un inconveniente es la disminución en el grado de polimerización de alfa celulosa y las pérdidas de rendimiento, que también limitan el potencial de hidrólisis. Se han sugerido varias mejoras, como la modificación de las condiciones de cocción, e incluso un paso de prehidrólisis seguida de una etapa de cocción con sulfito alcalino. El principal obstáculo en relación con los procedimientos de fabricación de pasta papelera al sulfito son los procedimientos de recuperación de los productos químicos para cocinar, que son complicados y costosos.

35 Una etapa de prehidrólisis separada permite el ajuste deseado de la hidrólisis de las hemicelulosas variando las condiciones de hidrólisis. En el procedimiento de cocción prehidrólisis-kraft, la deslignificación en masa no se realiza hasta una etapa de cocción alcalina separada, aunque algunos manuales indican que pueden disolverse hasta 30 kg de lignina por tonelada de madera en la prehidrólisis (es decir, una pequeña parte del contenido total de lignina como 30 kg por tonelada de madera corresponde a aproximadamente al 3% del material de madera). Las condiciones para la prehidrólisis se establecen con mayor frecuencia mediante calentamiento en una fase de vapor caliente o en un entorno líquido de agua caliente, donde la acidez natural de la madera que se libera en general disminuirá el pH a aproximadamente 3,5, comúnmente conocido como autohidrólisis. A veces también se podría agregar ácido adicional y un catalizador. La siguiente etapa de deslignificación ha sido un procedimiento de cocción kraft convencional, en el que se ha agregado lejía blanca al digestor.

45 Se han expuesto varios procedimientos de cocción de prehidrólisis-kraft y esta tecnología tuvo mucha relevancia a fines de los años 60 y principios de los 70.

50 En la publicación anterior Continuous Pulping Processes de Sven Rydholm, 1970, se describen las experiencias de Continuous Prehydrolysis-kraft Pulping en las páginas 105-119. En la página 106, en la figura 8.1 se describe un sistema de cocción continua de dos recipientes con una primera torre de prehidrólisis de flujo ascendente seguida de un digestor de cocción kraft convencional de flujo descendente, en el que la torre de flujo ascendente experimenta depósitos severos de brea en los tamices de extracción que se obstruyeron solo después de 3 a 6 días de funcionamiento. Se describe otro sistema en la página 107, figura 8.2 con un sistema de digestor continuo hidráulico de un solo recipiente con una primera zona superior de prehidrólisis y una zona de cocción kraft alcalina inferior, ambas zonas están separadas por una sección de tamiz. Sin embargo, también en esta concepción de un recipiente los tamices están sujetos a depósitos severos de brea y obstrucciones. El problema de la brea también se desplazó al sistema de alimentación de viruta dando lugar a la necesidad de una carga alcalina en el alimentador de alta presión para evitar la deposición de brea en el alimentador de alta presión. Este problema de brea se ha observado en casi todas las instalaciones de sistemas de cocción continua que se utilizan para la fabricación de pasta papelera mediante prehidrólisis-kraft. Esto provoca alteraciones en la producción y variaciones en la calidad de la pasta papelera. Además, la falta de una zona de prehidrólisis bien definida en instalaciones continuas anteriores ha provocado variaciones en el grado de hidrolización, lo que a su vez ha dado lugar a variaciones de calidad inaceptables del producto final.

65 Cuando se pone en práctica la fabricación de pasta papelera mediante prehidrólisis-kraft en sistemas por lotes, el problema de la brea se resuelve parcialmente por el hecho de que los tamices en el digestor por lotes cambian de

la retirada del prehidrolizado ácido al licor de cocción alcalino y, más tarde, en licor negro. El volumen de hidrolizado ácido retirado después de una prehidrólisis en fase de vapor también es relativamente pequeño en volumen total, por lo que la exposición en tamices es limitada. Las últimas etapas alcalinas también disolverán y lavarán cualquier depósito de brea de modo que no se acumulen con el tiempo. Esto no se puede conseguir en sistemas continuos, ya que los tamices están ubicados en una posición estacionaria del procedimiento donde las condiciones químicas (como el pH, el contenido de brea, etc.) no cambian.

En la patente US nº 5.589.033 se describe un procedimiento por lotes para pasta papelera kraft prehidrolizada comercializada por Metso a menudo en conexión con la cocción Superbatch™. Este caso presenta una etapa de prehidrólisis en caliente a 170°C en una fase gaseosa de vapor que finaliza con una etapa de neutralización en caliente a 155°C usando un álcali calentado y con una duración de solo 15 minutos (tal y como se muestra en el ejemplo 3). A continuación de esta neutralización sigue una etapa de tratamiento con licor negro caliente a 148°C con una duración de 20 minutos y finalmente la pasta papelera se cuece en una etapa de cocción kraft a 160°C durante 54 minutos. Así, el grado de hidrolización se podría controlar de buena manera controlando la duración de cada etapa. Como la etapa de hidrólisis se lleva a cabo en una fase de vapor, la siguiente neutralización y alcalinización del material de madera se puede obtener de manera bastante rápida y exhaustiva, ya que el material de madera se ha vaporizado a alta temperatura en una fase de vapor que permite que el álcali penetre en el material de madera por difusión. Sin embargo, este tipo de zona de transición bien definida entre el prehidrolizado en una fase de vapor y la neutralización no es favorable en un sistema continuo donde se supone que el material de madera fluye a través de las torres de reacción en un flujo tapón, por lo que la hidrólisis se pone en práctica con mayor frecuencia en una etapa llena de licor por lo menos en las partes finales.

Actualmente la pasta papelera soluble para usos finales como las fibras de hilatura (rayón/lyocell) se considera un procedimiento opcional para producir textiles con menos impacto ambiental en comparación con la producción de textiles de algodón. La pasta papelera soluble es también un producto base para diferentes aditivos y agentes de consistencia y rellenos en cordones de neumáticos y revestimientos, éter y esponjas, nitrocelulosa y acetato. Por lo tanto, la pasta papelera soluble puede ser un producto alternativo en lugar de la pasta papelera para la fabricación habitual de pasta papelera de papel.

Una puesta en práctica común en la mayoría de los procedimientos de cocción de prehidrólisis-kraft prevé que la etapa de prehidrólisis finalice mediante la retirada del prehidrolizado, ya sea en forma de un prehidrolizado ácido puro, o en forma de un prehidrolizado neutralizado. Tal como se ha mencionado anteriormente, cualquier tamiz en dicha posición del procedimiento estaría sometido a depósitos de brea, tanto cuando el prehidrolizado se mantiene a su nivel de pH más bajo, como si el prehidrolizado se retira en una posición de transición en la que la suspensión de viruta cambia de ácida a alcalina.

Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de prehidrólisis-kraft mejorado para la preparación de pasta papelera a partir de material de celulosa que contiene lignina. De acuerdo con la invención, estos y otros objetivos se han logrado en la presente memoria mediante un procedimiento que comprende prehidrolizar dicho material de celulosa en una etapa de prehidrólisis a una temperatura en el intervalo de aproximadamente entre 120°C y 180°C y durante por lo menos 20 minutos, para producir un material de celulosa prehidrolizado y un hidrolizado ácido. A continuación, se añade una carga de relleno ("chock") alcalina fuerte a la mezcla de material de celulosa prehidrolizado y de hidrolizado ácido, hasta el punto que la concentración de álcali residual después de la neutralización del hidrolizado ácido, preferentemente directamente después de dicha carga y después de un mezclado completo, sea superior a 20 g/l EA como NaOH formando un licor de tratamiento alcalino. Con posterioridad se mantiene el material de celulosa prehidrolizado en dicho licor de tratamiento alcalino durante un tiempo suficiente en una etapa de preextracción alcalina para reducir la concentración de álcali en por lo menos 10 g/l EA como NaOH, pero no a una concentración inferior a 5 g/l EA como NaOH. En dicha etapa de preextracción alcalina, los carbohidratos disueltos, así como cualquier lignina disuelta en la etapa de prehidrólisis, se mantienen disueltos durante esta etapa de preextracción alcalina y otros carbohidratos y lignina se disuelven del material de celulosa en la etapa de preextracción alcalina. Después de la etapa de preextracción alcalina, el material de celulosa se transfiere de la etapa de preextracción alcalina a una etapa de cocción kraft. La parte caracterizadora de la invención es que la carga de relleno alcalina fuerte se realiza utilizando volúmenes de licor que disminuyen la temperatura del licor de tratamiento alcalino resultante para el material prehidrolizado en por lo menos un 10% en comparación con la temperatura en la etapa de prehidrólisis, preferentemente por lo menos 12°C si la temperatura del prehidrolizado es aproximadamente 120°C y por lo menos 18°C si la temperatura del prehidrolizado es aproximadamente 180°C, para reducir el consumo de álcali durante el procedimiento de difusión química en la cocción donde el licor de tratamiento alcalino penetra en el núcleo del material de celulosa que contiene lignina. Esta transición de la etapa de prehidrólisis ácida a la etapa de preextracción alcalina a relativa baja temperatura establece una impregnación más completa del material de celulosa que contiene lignina al núcleo del mismo, lo que da lugar a una cocción más homogénea con bajas cantidades de rechazos después de la siguiente etapa de cocción kraft. Otro efecto positivo es que se puede reducir la temperatura de cocción, lo que aumenta el contenido final de alfa celulosa en la pasta papelera después de la cocción kraft. La reducción significativa de la temperatura también reducirá la reprecipitación de las hemicelulosas en las fibras, ya que el

procedimiento de reprecipitación depende en gran medida de la temperatura.

De acuerdo con una forma de realización preferida, la acidificación de dicha prehidrólisis se establece únicamente calentando y opcionalmente agregando agua, y sin agregar ningún acidificante externo, solo utilizando la acidez de la madera liberada durante el calentamiento, alcanzando un nivel de pH inferior a 5 durante la prehidrólisis. En esta forma de realización se podría establecer, al no utilizar ningún acidificante externo, la acidificación de dicha prehidrólisis en una fase llena de líquido y preferentemente la temperatura al final de la prehidrólisis se encuentra en el intervalo de entre 150°C y 180°C. En tal caso, no se utiliza un acidificante externo, presentando la temperatura de la mezcla resultante del licor de tratamiento alcalino y el material prehidrolizado un valor por debajo de 130°C. Preferentemente la mezcla resultante del licor de tratamiento alcalino y del material prehidrolizado se encuentra por debajo de 120°C, que está muy por debajo de una temperatura de cocción kraft óptima de aproximadamente 142°C.

De acuerdo con otra forma de realización preferida la acidificación de dicha prehidrólisis establecida por calentamiento y adición de acidificantes externos, alcanza un nivel de pH inferior a 3 durante la prehidrólisis. En esta forma de realización que utiliza acidificantes externos, la acidificación de dicha prehidrólisis se podría establecer en una fase llena de líquido y preferentemente la temperatura al final de la prehidrólisis se encuentra en el intervalo de entre 120°C y 165°C. En tal caso, se utiliza un acidificador externo, presentando la temperatura del licor de tratamiento alcalino resultante para el material prehidrolizado un valor por debajo de 125°C. Resulta preferido que la mezcla resultante del licor de tratamiento alcalino y el material prehidrolizado se encuentre por debajo de 120°C, que se encuentra muy por debajo de una temperatura de cocción kraft óptima de aproximadamente 142°C.

En ambos casos de adición o no adición de acidificante en la prehidrólisis y si la prehidrólisis se establece en una fase llena de líquido, se obtienen varias ventajas para alcanzar el objetivo de alto rendimiento de celulosa alfa. Tal como se ha mencionado, se podrían disolver hasta 30 kg de lignina por tonelada de madera durante la prehidrólisis y, si se encuentra en una fase llena de líquido, la lignina podría mantenerse más fácilmente en estado disuelto y evitar que se condensara sobre las fibras. La lignina condensada podría afectar negativamente la posterior difusión/penetración de los productos químicos de cocción, ya que se ha revelado que forma una capa sobre el material de fibra que obstruye la difusión y, por lo tanto, puede afectar la tasa de deslignificación durante la cocción kraft posterior. La condensación de lignina es un efecto bien conocido que tiene lugar en un medio alcalino empobrecido, especialmente en condiciones ácidas, y da como resultado una cocción negra, es decir, una pasta papelera con lignina condensada que es muy difícil de deslignificar con posterioridad. La condensación de lignina conducirá a un aumento de la temperatura de cocción para alcanzar el número kappa objetivo, que a su vez tiene un impacto negativo en el rendimiento de alfa celulosa. Si se evita la condensación de lignina durante la prehidrólisis, la pasta papelera sería mucho más fácil de cocinar al número kappa deseado al final de la cocción kraft posterior y presentará un mayor rendimiento y un mayor grado de polimerización de celulosa, ambos favorables para calificaciones especiales de pasta papelera soluble.

Tal como se ha podido observar a partir de las formas de realización anteriores, que utilizan o no los acidificantes externos, es necesaria una temperatura más elevada para un orden similar del efecto de prehidrólisis si no se utiliza un acidificante, pero para ambas formas de realización resulta esencial que la transición entre la etapa de prehidrolización y la etapa de preextracción alcalina se realice de manera que se obtenga una disminución esencial de la temperatura.

De acuerdo con una forma de realización adicional de la invención, la etapa de mantener el material de celulosa prehidrolizado en dicho licor de tratamiento alcalino se pone en práctica durante un período de tiempo de aproximadamente entre 10 y 90 minutos. Además de establecer una alcalinización completa y uniforme del material de madera después de la etapa de prehidrólisis de acuerdo con el objetivo principal, también es importante optimizar las condiciones para la preextracción alcalina, así como la impregnación con álcali antes de la cocción. En ensayos de laboratorio, se ha observado que solo una pequeña parte del contenido total de hemicelulosa se disuelve y se hidroliza en oligo-, monosacáridos y productos de descomposición de los mismos en la etapa de prehidrólisis, mientras que una gran parte del contenido total de hemicelulosa se podría disolver en una etapa posterior de preextracción alcalina. El contenido orgánico total disuelto (DOC) después de la prehidrólisis se encuentra aproximadamente entre 5% y 10% y hasta 30% después de una etapa de preextracción alcalina prolongada después de la prehidrólisis. En el DOC se incluye todo el contenido orgánico del material de madera, que incluye hemicelulosa/carbohidratos y lignina.

Todavía de acuerdo con otra forma de realización, se extrae por lo menos 1 m³/tonelada OD (Owen Dried) de la madera del licor de tratamiento utilizado de dicha etapa de preextracción alcalina con su contenido de carbohidratos disueltos y lignina antes del inicio de la etapa de cocción kraft y, a continuación, se añade álcali a la etapa de cocción kraft. Al extraer el licor de tratamiento alcalino usado en esta etapa posterior, mientras se mantiene alcalino, se podrían evitar los problemas de brea en cualquier sección de cedazo de extracción en la etapa de prehidrólisis y el contenido total de DOC se acumula en este punto en el procedimiento. Esto resulta especialmente ventajoso para los sistemas de cocción continua que, en este aspecto, han sufrido problemas graves de depósito de brea al tratar de extraer prehidrolizado ácido o neutro de cedazos de extracción en dichos sistemas. Además, la extracción

de licor rico en hemicelulosas antes de la etapa de cocción kraft reduce la transmisión a la etapa de cocción kraft que, a su vez, reduce el riesgo de que se produzca la reprecipitación de las hemicelulosas más adelante durante la etapa de cocción kraft, dependiendo dicha reprecipitación de la concentración de hemicelulosas y de la temperatura elevada.

5 En una forma de realización más preferida de la invención, el procedimiento se podría poner en práctica en un sistema de digester continuo utilizando por lo menos un recipiente para la prehidrólisis y un recipiente para la etapa de preextracción alcalina y la etapa de cocción kraft. En esta forma de realización, también se podría poner en práctica la etapa de preextracción alcalina en un recipiente separado y la etapa de cocción kraft en otro recipiente separado. Debido a que la carga de relleno alcalina fuerte desplazará rápidamente las condiciones de pH hacia el lado alcalino después de la prehidrólisis, no solo se evitan los posibles problemas de depósito de brea, lo que ha sido una preocupación para los procedimientos continuos robustos, sino que también se elimina el riesgo de redeposición de hemicelulosas provocada por una concentración álcali residual baja. La siguiente etapa de preextracción alcalina también recibe las condiciones óptimas para una impregnación completa del material de madera ácida mediante la difusión de dicho licor de tratamiento alcalino, lo que resulta tanto en un mayor grado de disolución alcalina de DOC como en niveles uniformes de pH en el núcleo del material de madera, con posterioridad en la etapa de cocción alcalina. La difusión es un procedimiento que depende del tiempo más que un procedimiento de desplazamiento obtenido a partir de lavado por líquidos alcalinos y, por lo tanto, se mejoran las condiciones para un procedimiento continuo ya que puede no resultar necesaria la puesta en práctica de circulaciones internas de licor a lo largo de la etapa.

Cuando se compara con procedimientos conocidos de prehidrólisis-kraft, como el que se describe en la patente US nº 5.589.033, la presente invención muestra las siguientes ventajas:

25 Puede tener lugar una finalización distinta de la etapa de prehidrólisis, tanto por una transición súbita del pH a una concentración de álcali mínima suficiente como por un descenso de la temperatura, es decir, las dos condiciones de procedimiento más dominantes para la prehidrólisis.

30 La neutralización del licor libre se produce de manera instantánea, pero se obtienen condiciones más favorables para la neutralización del licor combinado dentro del material de madera. La difusión se ve favorecida por la alta temperatura, pero como la tasa de consumo de álcali es mucho más elevada a alta temperatura, la temperatura más baja resulta esencial para que el álcali se difunda en el núcleo del material de madera.

35 La mayoría de los procedimientos de cocción por lotes provienen de un estado de la técnica en el que la economía del calor es una prioridad, empezando por el procedimiento RDH y el procedimiento de cocción por lotes Superbatch, más moderno. El calor se recupera utilizando licores calientes y templados gastados desde el final de la etapa de cocción en las etapas pretratamiento antes de la cocción. Como en la patente US nº 5.589.033, a menudo se utilizan altas temperaturas de cocción (160°C). Por lo tanto, existe una focalización general en la cocción por lotes para tratar de mantener las temperaturas elevadas durante el procedimiento para mejorar la economía del calor. En la cocción kraft continua moderna, la temperatura de cocción óptima se ha reducido desde finales de los años cincuenta, cuando la temperatura de cocción casi siempre era de aproximadamente 160°C, o incluso hasta 170°C, para madera dura y actualmente, a finales de los noventa, la temperatura de cocción típica para madera dura es de aproximadamente 142°C.

45 En este procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza una carga alcalina relativamente fría para interrumpir la prehidrólisis. Esto se conoce como una carga alcalina fría que no se calienta antes de la adición. La carga alcalina adecuada para su uso en la presente memoria contiene sosa cáustica y el agente preferido es el licor de cocción kraft alcalino, es decir, el licor blanco. La concentración alcalina efectiva, es decir, la EA, se da con mayor frecuencia en% y corresponde a; $1/2 \text{ Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$. Dicho licor blanco típicamente mantiene una temperatura de entre 80°C y 90°C cuando se suministra desde la isla de recuperación y un licor blanco de esta temperatura se incluye por definición en la carga alcalina fría utilizada. Preferentemente, este licor blanco se puede enfriar aún más en un intercambiador de calor, para alcanzar la temperatura final deseada después de la adición al final de la prehidrólisis. Sin embargo, se podrían agregar otros filtrados alcalinos, preferentemente los que presentan un alto contenido de álcali y una baja temperatura.

55 De forma adecuada, los materiales de celulosa que contienen lignina que se usarán en el presente procedimiento son madera blanda, madera dura o plantas anuales.

60 De acuerdo con la presente invención, la pasta papelera prehidrólisis-kraft se puede obtener con un alto rendimiento de alfa celulosa con un alto grado de polimerización.

Breve descripción de los dibujos

65 La figura 1 es una representación esquemática del procedimiento de cocción de acuerdo con la patente US nº 5.589.033;

la figura 2 es una representación esquemática del procedimiento de cocción de acuerdo con la invención;

la figura 3a es una representación esquemática del pH por una viruta de madera después de la etapa de prehidrólisis, Final de PR y, cuando se expone al licor de tratamiento alcalino, Inicio de Ex;

la figura 3b representa la tasa de consumo alcalino como una función de la temperatura;

la figura 4 representa el diferente nivel de pH establecido dentro de una viruta de madera después de una prehidrólisis cuando se expone a un licor de tratamiento alcalino durante un tiempo sustancial usando un licor de tratamiento alcalino frío o caliente;

la figura 5 representa el número kappa después de una cocción kraft dentro de una viruta de madera después de los dos tratamientos diferentes, tal como se representa en la figura 4;

la figura 6 representa una composición principal para un sistema de cocción continua utilizando el procedimiento de la invención, en este caso utilizando una torre de prehidrólisis y dos recipientes siguientes para el tratamiento alcalino y la cocción;

la figura 7 representa una composición principal para un sistema de cocción continua utilizando el procedimiento de la invención, en este caso utilizando una torre de prehidrólisis y uno de los recipientes posteriores para el tratamiento alcalino y la cocción;

las figuras 8a a 8d representan el procedimiento de la invención puesto en práctica en un digestor de lotes cuando finaliza la prehidrólisis y empieza el tratamiento alcalino posterior;

Descripción detallada de la invención

A modo de comparación, en la figura 1 se muestran las etapas de cocción de la patente US nº 5.589.033. Las virutas se tratan primero en el paso de prehidrólisis Pr, donde las virutas se calientan con vapor de agua a 170°C durante 25 minutos. A continuación, se añade licor blanco calentado para establecer una etapa de neutralización Ne y el prehidrolizado ácido REC_{AC} se retira del procedimiento. La etapa de neutralización se establece en 155°C durante 15 minutos. A pesar de que el licor blanco se calienta, la temperatura disminuye cerca de un 8%. Después de la etapa de neutralización, se desplaza el licor de neutralización al agregar licor negro caliente BL_{CALIENTE}, y esto da lugar a una etapa de impregnación de licor negro alcalino BL que se mantiene a 148°C durante 20 minutos. A continuación, se retira el licor negro y se agrega una nueva carga de licor blanco antes de la siguiente etapa de cocción Co que se mantiene a 160°C durante 54 minutos. En sistemas comerciales de cocción por lotes, como Superbatch™ comercializado por Metso, el licor blanco utilizado se calienta tanto en un intercambio de calor con el licor de cocción gastado caliente como en vapor, para no mantener la temperatura a un nivel alto, antes de ser utilizado como licor neutralizante.

En contraposición, en la figura 2 se muestran las etapas de cocción de acuerdo con el procedimiento de la invención. Así se muestra una primera etapa de vaporización ST para las virutas, pero esta etapa se puede evitar si la prehidrólisis posterior se pone en práctica en una fase de vapor. Las virutas se tratan posteriormente en la etapa de prehidrólisis Pr, en el que dichas virutas se calientan con vapor a una temperatura de entre aproximadamente 120°C y 180°C y durante por lo menos 20 minutos, para producir un material de celulosa prehidrolizado y un hidrolizado ácido. La adición de un licor como por ejemplo agua H₂O es una opción que puede resultar preferida si se busca una prehidrólisis líquida, por ejemplo, en un sistema de cocción continua. Otra opción es agregar un acidificante Ac si se busca una temperatura más baja en la prehidrólisis.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, existe un final distinto de la prehidrólisis puesta en práctica agregando una carga de relleno alcalina fría y fuerte WL_{FRÍA} con un volumen y a una temperatura que reducirá la temperatura del material de celulosa en por lo menos un 10% en comparación con la temperatura en la etapa de prehidrólisis, preferentemente por lo menos 12°C si la temperatura de prehidrólisis es de aproximadamente 120°C y por lo menos 18°C si la temperatura de prehidrólisis es de aproximadamente 180°C. Esto dará lugar a un licor de tratamiento alcalino que, después de esta carga, establece una concentración residual de álcali efectiva por encima de 20 g/l EA como NaOH. A continuación, el material prehidrolizado se mantiene en una etapa de preextracción alcalina Ex durante un tiempo suficiente en la etapa de preextracción alcalina para reducir la concentración de álcali en por lo menos 10 g/l de EA como NaOH, pero no a una concentración inferior a 5 g/l de EA como NaOH. En esta etapa de preextracción, los carbohidratos disueltos, así como cualquier lignina disuelta en la prehidrólisis, se mantienen disueltos durante esta etapa de preextracción alcalina y otros carbohidratos y lignina se disuelven del material de celulosa. Posteriormente, el material de celulosa se transfiere de la etapa de preextracción alcalina Ex a la etapa de cocción kraft Co. Antes de la transferencia a la etapa de cocción kraft, se prefiere que una gran parte del licor de tratamiento alcalino agotado se retire para su recuperación y se añada una nueva carga de alcalino WL al inicio de la cocción. La cocción kraft se puede poner en práctica en cualquier tipo de procedimiento de cocción kraft conocido para cocción por lotes o continua, como Compact Cooking, Lo-Solids cooking, ITC-cooking, MCC cooking, EAPC cooking como ejemplos. A continuación, la cocción kraft finaliza con una etapa de

lavado W_a , que se puede poner en práctica en cualquier tipo de equipo de lavado conocido, como una zona de lavado a contracorriente en la parte inferior de un digestor o mediante un lavado con difusor de presión o lavado de filtro después de la cocción.

5 En la figura 3a se describe esquemáticamente el perfil de pH a través de una viruta de madera expuesta a la carga de relleno alcalina después de una prehidrólisis. El nivel de pH en el núcleo de las virutas es tan bajo como se había establecido en la prehidrólisis, mientras que la superficie exterior de la viruta está expuesta al licor de tratamiento alcalino establecido.

10 En la figura 3b se describe la tasa de reacción, es decir, la tasa de consumo de álcali durante un procedimiento de deslignificación en función de la temperatura. Así se describe la regla general para la cocción kraft en la que la tasa de reacción se duplica para cada aumento de temperatura en 8°C . Si se empieza con una temperatura de cocción típica de 140°C , esta temperatura corresponde a una tasa de reacción que establece una referencia base al 100%. Si la temperatura de cocción se reduce en las etapas 8°C a 132, 126, 118 y 110°C , la tasa de reacción disminuirá en las etapas al 50%, 25%, 12,5% y 6,25% respectivamente. De este modo, es de suma importancia reducir la temperatura si el núcleo de la viruta se debe empapar con un álcali fuerte, reduciendo el consumo de álcali durante la difusión debido a las reacciones de deslignificación de la lignina. Una tasa de consumo de álcali demasiado alta durante el procedimiento de difusión puede llevar a una escasez de álcali en el núcleo del material de celulosa que contiene lignina, lo que resulta en un aumento de los rechazos después de la etapa de cocción kraft posterior.

20 En la figura 4 se representa la diferencia esquemática en el nivel de pH establecido dentro de una viruta de madera si se hace una difusión de álcali en material de madera prehidrolizado utilizando licor de tratamiento alcalino caliente o frío, es decir, T_{CALIENTE} y $T_{\text{FRÍA}}$ respectivamente. Tal como se puede apreciar en la imagen de la derecha, el nivel de pH alcanzado después del tratamiento en el licor alcalino frío, $T_{\text{FRÍA}}$, la línea de puntos, es mucho más elevado en el núcleo del material de celulosa que si se utilizara el licor de tratamiento alcalino caliente T_{CALIENTE} . La razón se debe a la reducción de la tasa de consumo de álcali durante el procedimiento de difusión.

25 Un perfil de pH uniforme es de suma importancia para la cocción posterior que se muestra en la figura 5, en la que el número kappa a través de las virutas de madera cocidas se describe esquemáticamente con la línea de puntos para un tratamiento alcalino frío y caliente respectivamente. Tal como se puede apreciar en la imagen de la izquierda, el número kappa es más alto en el núcleo, es decir, está poco cocido UC, mientras que la superficie presenta un número kappa mucho más bajo, es decir, está muy cocido OC. Esto da como resultado una alta cantidad de rechazo de las partes del núcleo y la degradación alcalina de la celulosa en la superficie. En la imagen de la derecha se muestra una deslignificación más uniforme con menos diferencia entre la superficie y el núcleo del material de madera debido al perfil de pH equilibrado. Las imágenes de la izquierda y de la derecha dieron como resultado el mismo número promedio de Kappa H_{AV} , pero la cocción realizada después del tratamiento con álcali frío dará como resultado una pasta papelera que contiene una mayor celulosa alfa.

30 En la figura 6 se describe un sistema de cocción continua de tres recipientes para la prehidrólisis y la cocción. Las virutas se introducen primero en un contenedor de virutas 1 y posteriormente en el recipiente de vaporización 2 durante la adición de vapor ST, para purgar las virutas del aire unido. Desde el recipiente de vaporización, las virutas vaporizadas caen en un canal lleno de licor sobre un alimentador de compuerta a alta presión 3, que presuriza las virutas vaporizadas y alimenta la suspensión formada de virutas en un flujo de alimentación 4 al recipiente de prehidrólisis 10. Aquí el recipiente de prehidrólisis presenta la forma de un digestor de fase vapor-licor que prevé un separador superior invertido 11 que retira una parte del licor de transporte desde la línea 4 retornando al inicio de la alimentación mediante A. Tal como se indica, se agrega vapor de ST a la parte superior del recipiente 10 y, opcionalmente, también se podría añadir ácido del suministro Ac. En el fondo del recipiente de prehidrólisis 10 se encuentra la carga alcalina fría y fuerte añadida desde el suministro WL. Esto se podría realizar mezclando en el álcali al flujo de retorno B. El material de madera prehidrolizado en su licor de tratamiento alcalino se introduce entonces en la línea 14 en un recipiente de preextracción sucesivo 20, aquí en forma de un recipiente lleno hidráulicamente con una alimentación descendente del separador superior 21. Después del tiempo de tratamiento necesario en el recipiente de preextracción, el material de madera alcalina se introduce en el digestor de fase vapor-licor 30 a través de la línea 24 y se retira el exceso de fluido de transporte mediante un separador superior invertido 31 y se envía a C, y se añade al fondo del recipiente de preextracción 20 como parte de la circulación de transporte. Aquí se podría retirar para su recuperación una parte sustancial del licor de tratamiento alcalino usado desde este flujo de retorno C. La cocción kraft se establece en el digestor 30 y, finalmente, la pasta papelera prehidrolizada y cocida se lava en un difusor de presión 40.

60 En la figura 7 se describe un sistema de cocción continua de dos recipientes para la prehidrólisis y la cocción. La diferencia aquí con respecto a la figura 6 es que el recipiente de preextracción 20 se pone en práctica como una etapa en el recipiente 30, entre el separador superior 31 y una sección de cedazo de donde se retira una parte sustancial del licor de tratamiento alcalino utilizado para su recuperación REC1. El licor blanco nuevo para la siguiente fase de cocción se agrega a través de una conducción central al nivel de dicho cedazo de extracción.

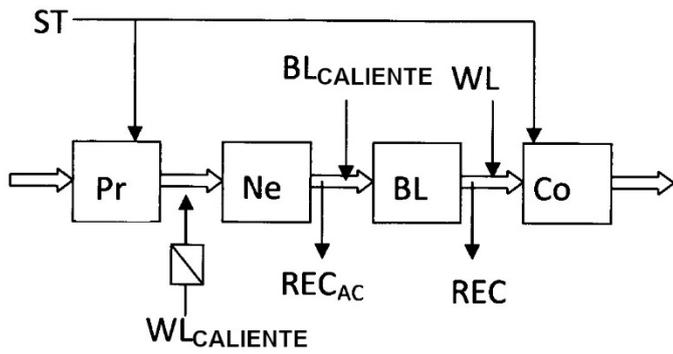
65 En las figuras 8a a 8d se muestra cómo se puede poner en práctica el procedimiento de la invención en un digestor

por lotes en una sucesión de 4 etapas. En la figura 8a se muestra una fase de prehidrolización de vapor, en la que la fase de vapor llena el recipiente a la temperatura de prehidrólisis T_{HYD} . Al final de la fase de prehidrólisis se agrega licor blanco frío al fondo y, tal como se muestra en la figura 8b, dicho licor blanco añadido captura el condensado ácido en el material de madera como una capa de PC frente al creciente nivel de licor blanco frío. En la figura 8c se muestra la última fase del desplazamiento del licor blanco frío a través del recipiente, y también se encuentra presente un mayor volumen de una mezcla MX de licor blanco frío y condensado ácido formado entre el condensado ácido PC y el licor blanco frío creciente. Cuando el nivel de líquido alcanza un cedazo superior, se podría hacer circular de retorno al fondo, tal como se muestra en la figura 8d, y por lo menos una parte del condensado ácido PC podría retornar, ya sea en la fracción mixta MX o también como parte del condensado ácido. Sin embargo, algunos o todos los condensados ácidos PC se pueden enviar a recuperación como la fracción más pura PC, mientras que solo el condensado ácido que contiene la mezcla MX puede circular. El cambio entre extracción y recirculación se podría controlar mediante un detector de pH y/o un detector de temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de pasta papelera a partir de material celulósico que contiene lignina que comprende
 - 5 prehidrolizar dicho material celulósico en una etapa de prehidrólisis a una temperatura de entre aproximadamente 120°C y 180°C y durante por lo menos 20 minutos para producir un material celulósico prehidrolizado y un hidrolizado ácido,
 - 10 añadir una carga de relleno de álcali fuerte a la mezcla de material celulósico prehidrolizado e hidrolizado ácido hasta tal punto que la concentración de álcali residual después de la neutralización del hidrolizado ácido es superior a 20 g/l EA como NaOH que forma un licor de tratamiento alcalino, mantener el material celulósico prehidrolizado en dicho licor de tratamiento alcalino durante un tiempo suficiente en una etapa de preextracción alcalina para reducir la concentración de álcali en por lo menos 10 g/l EA como NaOH pero no a una
 - 15 concentración inferior a 5 g/l EA como NaOH , por lo que los carbohidratos disueltos, así como cualquier lignina disuelta en la etapa de prehidrólisis se mantienen disueltos durante esta etapa de preextracción alcalina y se disuelven otros carbohidratos y lignina del material celulósico en la etapa de preextracción alcalina, a continuación
 - 20 transferir el material celulósico de la etapa de preextracción alcalina a la etapa de cocción kraft,
 - 25 en el que la carga de relleno de álcali fuerte se realiza utilizando volúmenes de licor que disminuyen la temperatura del licor de tratamiento alcalino resultante para el material prehidrolizado en por lo menos 10% en comparación con la temperatura en la etapa de prehidrólisis, preferentemente por lo menos 12°C si la temperatura del prehidrolizado es aproximadamente 120°C y por lo menos 18°C si la temperatura del prehidrolizado es aproximadamente 180°C, para reducir el consumo de álcali durante el procedimiento de difusión química de cocción en el que el licor de tratamiento alcalino penetra en el núcleo del material celulósico que contiene lignina.
 - 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la acidificación de dicha prehidrólisis se establece únicamente calentando y opcionalmente añadiendo agua, y sin añadir ningún acidificante externo, únicamente utilizando la acidez de la madera liberada durante el calentamiento que alcanza un nivel de pH inferior a 5 durante la prehidrólisis.
 - 35 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la acidificación de dicha prehidrólisis se establece en una fase llena de líquido.
 - 40 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la temperatura al final de la prehidrólisis se encuentra en el intervalo de 150 a 180°C.
 - 45 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la temperatura del licor de tratamiento alcalino resultante para el material prehidrolizado es inferior a 130°C.
 - 50 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la acidificación de dicha prehidrólisis se establece mediante calentamiento y adición de acidificantes externos, alcanzando un nivel de pH inferior a 3 durante la prehidrólisis.
 - 55 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la acidificación de dicha prehidrólisis se establece en una fase llena de líquido.
 - 60 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la temperatura al final de la prehidrólisis se encuentra en el intervalo de 120 a 165°C.
 - 65 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la temperatura del licor de tratamiento alcalino resultante para el material prehidrolizado es inferior a 125°C.
 - 70 10. Procedimiento según la reivindicación 2 o 5, en el que la etapa de mantener el material celulósico prehidrolizado en dicho licor de tratamiento alcalino se efectúa durante un período de tiempo desde aproximadamente 10 a 90 minutos.
 - 75 11. Procedimiento según la reivindicación 2 o 5, en el que por lo menos 1 m³/tonelada de madera OD del licor de tratamiento alcalino utilizado se retira de dicha etapa de preextracción alcalina con su contenido de carbohidratos y lignina disueltos antes del inicio de la etapa de cocción kraft, y a continuación se añade álcali a la etapa de cocción kraft.
 - 80 12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento se pone en práctica en un sistema digestor continuo que utiliza por lo menos un recipiente para la prehidrólisis y un recipiente para la etapa de preextracción alcalina y la etapa de cocción kraft.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la etapa de preextracción alcalina se pone en práctica en un recipiente separado y la etapa de cocción kraft en otro recipiente separado.



Técnica anterior

Fig. 1

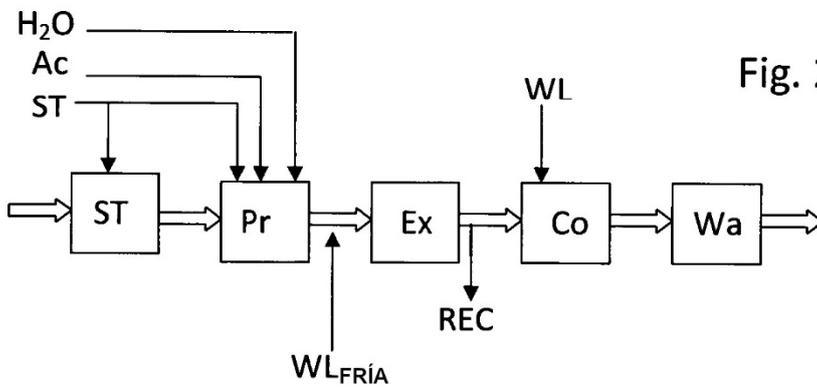


Fig. 2

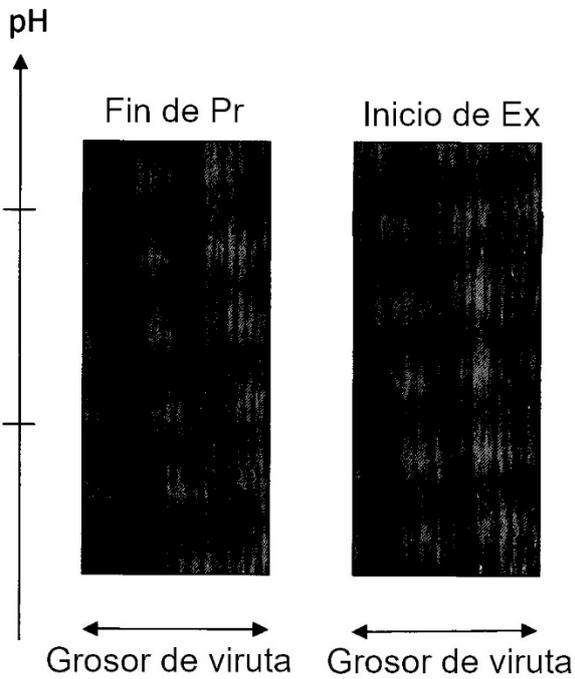


Fig. 3a

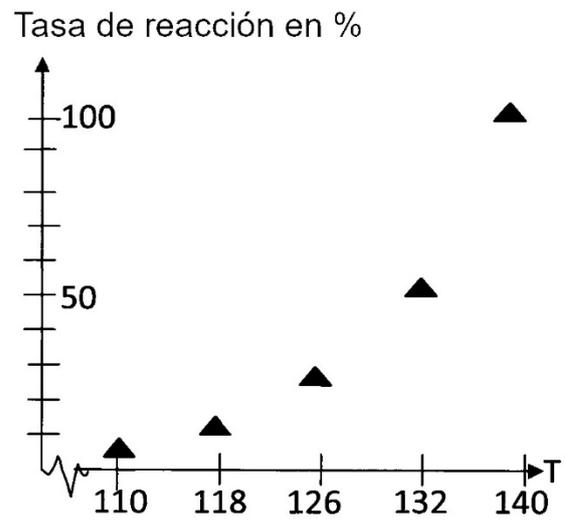
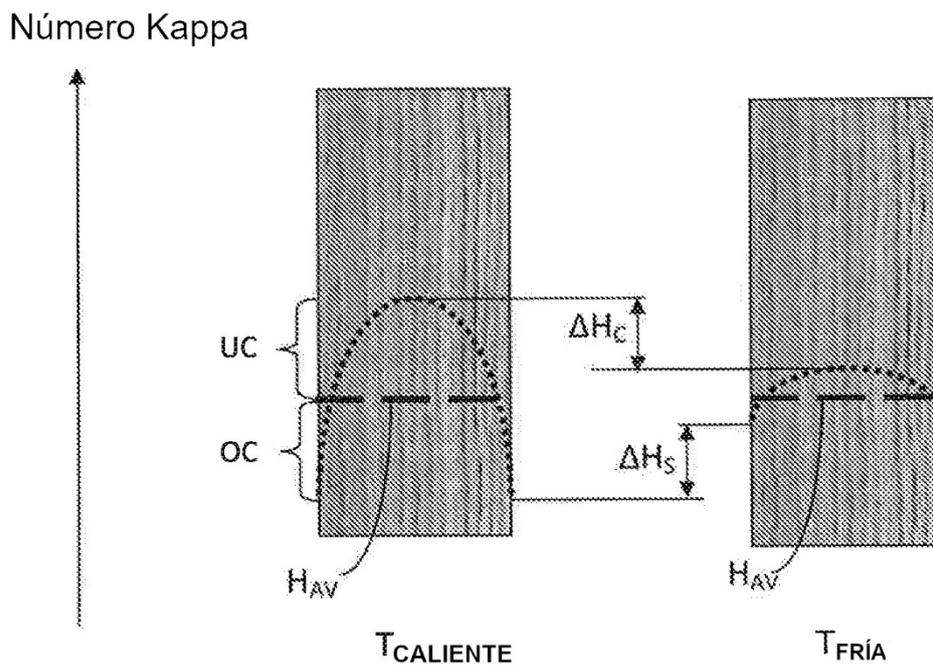
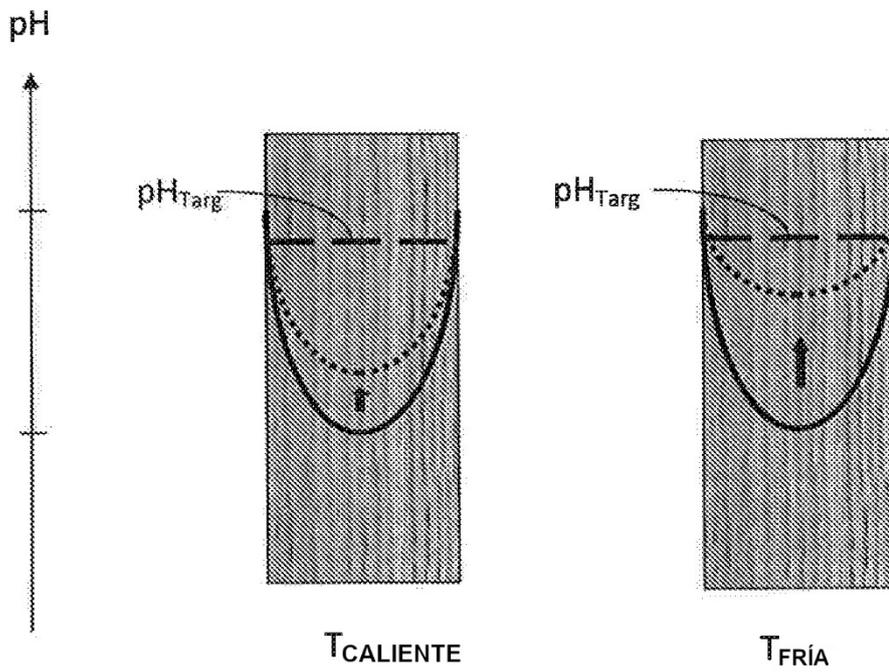


Fig. 3b



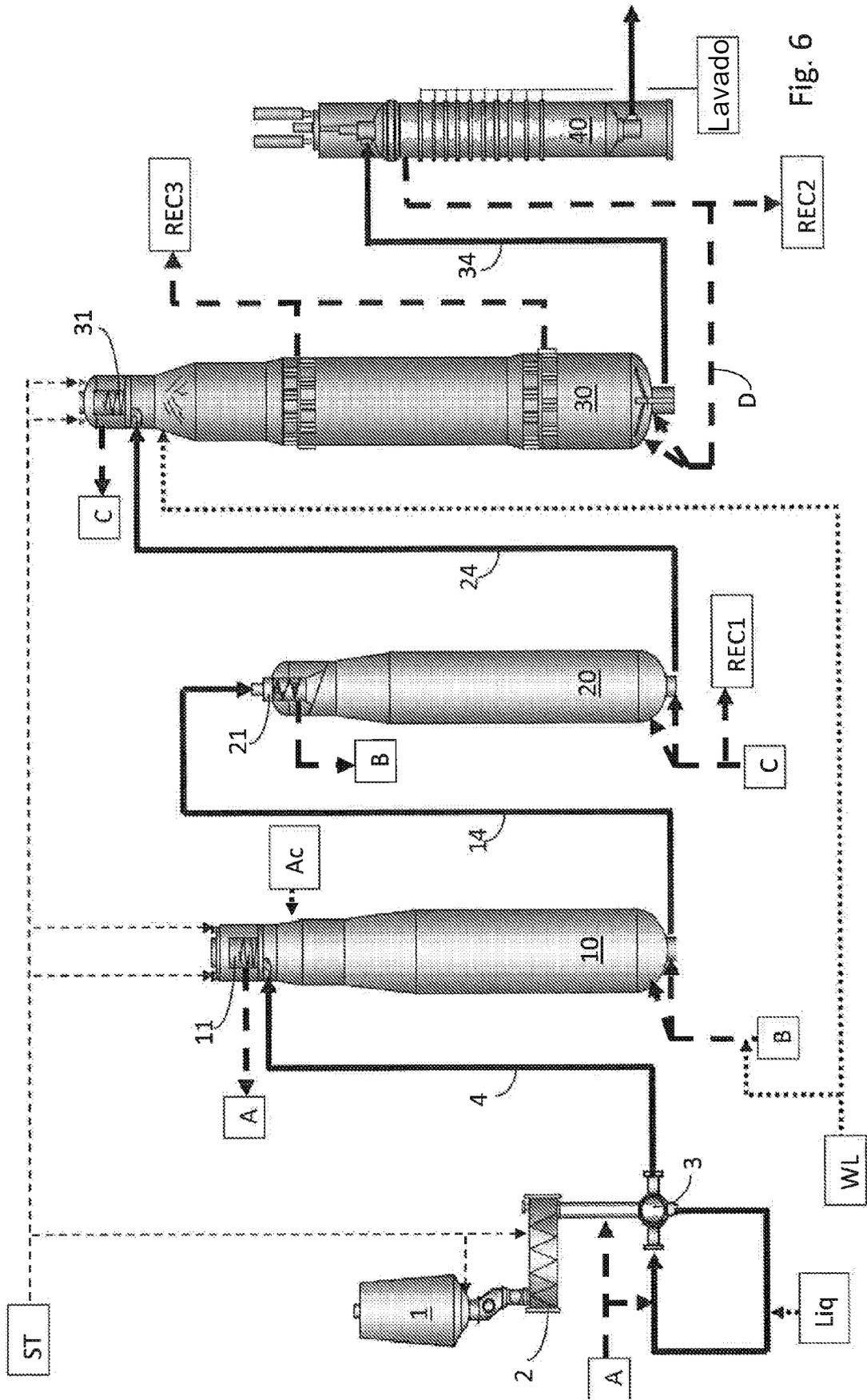


Fig. 6

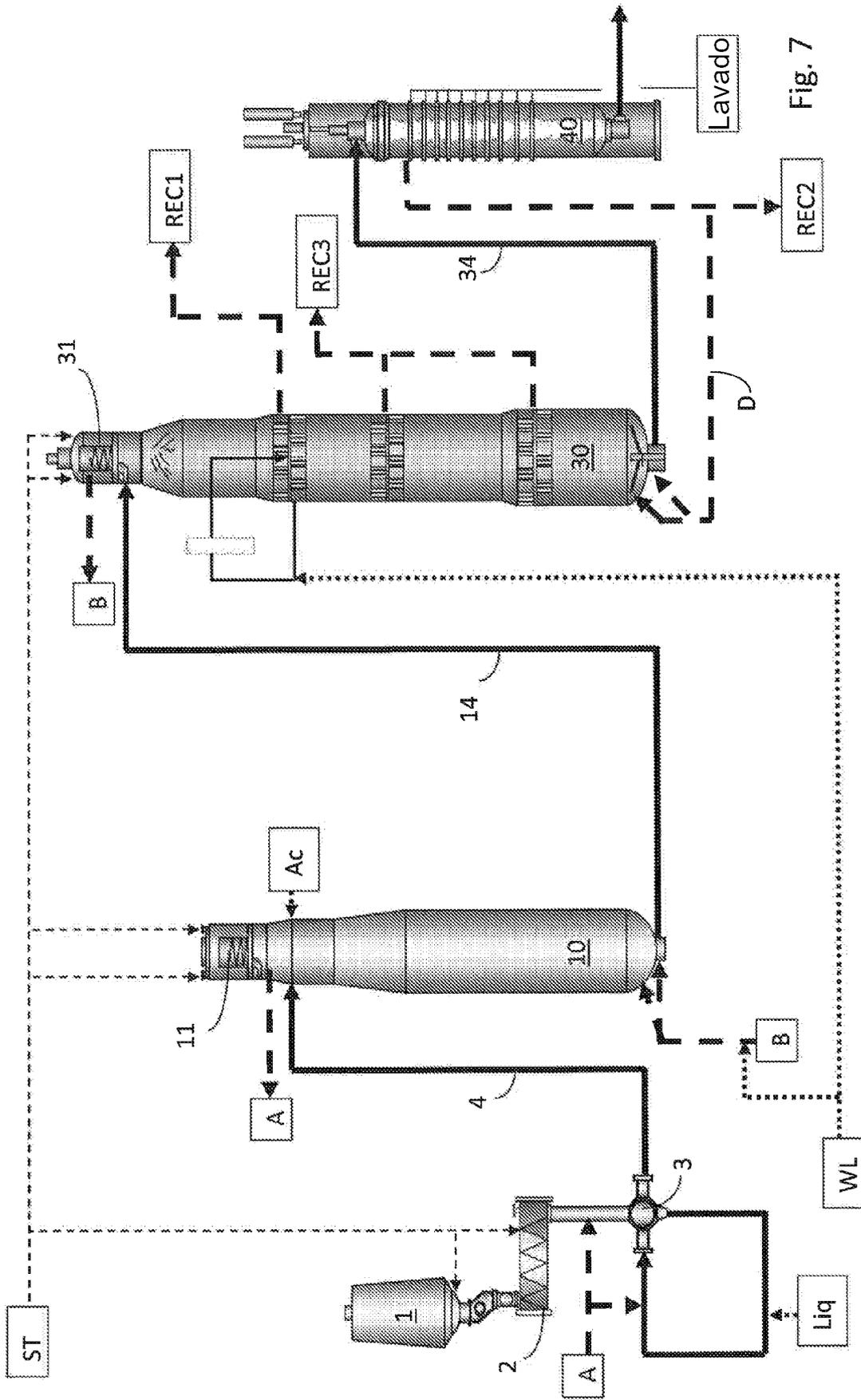


Fig. 7



Fig. 8a

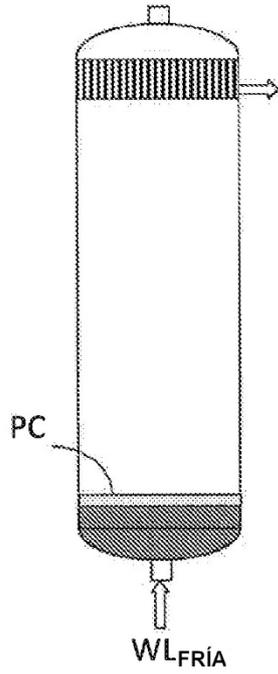


Fig. 8b

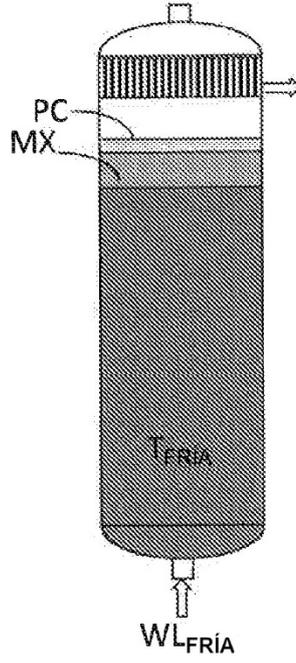


Fig. 8c

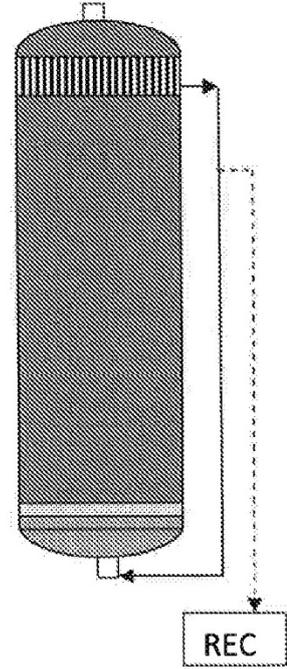


Fig. 8d