



Memoria descriptiva que se acompaña á la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años á favor de C a r l A l f r e d B r a u n, residente en Berlin-Lichterfelde-Ost (Alemania), por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CELULOSA O FIBRAS TEXTILES O AMBAS CONJUNTAMENTE A PARTIR DE PLANTAS LIGERAMENTE LIGNIFICADAS, COMO PAJA DE CEREALES, DE LINO, DE ARROZ, MAIZ, ESPARTO, ORTIGAS Y OTRAS ANALOGAS Y TAMBIEN DE MATERIAS PRIMAS FUERTEMENTE LIGNIFICADAS, COMO MADERAS DE CONIFERAS Y ANALOGAS, EMPLEANDO LOS MONOSULFITOS DE LOS METALES ALCALINOS, POR EJEMPLO EL MONOSULFITO DE SODIO Y POTASIO", presentada en el Ministerio de Economía Nacional.

Como es sabido, con auxilio de lejías de monosulfitos de metales alcalinos, por ejemplo de monosulfito de sodio, en concentraciones determinadas y sirviéndose de temperaturas y presiones, pueden obtenerse por cocción de paja y otros vegetales análogos, igualmente que de la madera, celulosa, que puede emplearse blanqueada ó sin blanquear para fabricación de papel y otros fines análogos (véase Schwalbe, Chemie der Zellulose 1911, páginas 426/27 párrafo 6).

También se sabe que con tales lejías de monosulfito se obtienen de plantas adecuadas fibras textiles solas ó simultáneamente con las fibras más cortas de celulosa.

Las cantidades necesarias de monosulfitos que se requieren para obtener celulosas ó materiales hilables de buen blanqueo y exentos de astillas, son tan grandes que no es posible explotar ni aplicar económicamente este procedimiento.

También es conocido el empleo de monosulfito, especialmente de lejía de monosulfito sódico agregando grandes cantidades de hidrato de los metales alcalinos, especialmente de hidrato sódico, para la disociación y ataque de los vegetales. La lejía de hidrato sódico fuertemente caústica (Na OH) favorece considerablemente la disgrega-



ción y permite reducir las cantidades empleadas de monosulfitos. Sin embargo, también con este procedimiento las cantidades de monosulfito y álcali caústico son tan grandes que es imprescindible el recuperar lo más posible las sales de sosa de las lejías de ebullición en una instalación correspondiente, para poder trabajar con economía.

Pero la recuperación de las sales de sosa de las lejías de desecho va acompañada de tales molestias por olores de combinaciones de azufre y de otras dificultades, como la infección del terreno y del agua, que tampoco es posible explotar económicamente este procedimiento.

Segun el procedimiento descrito en la patente alemana 388998 puede reducirse la cantidad necesaria de monosulfito sometiendo las plantas que se han de atacar á una extracción previa con agua caliente, con el fin de eliminar las sustancias solubles en agua, que también consumen hiposulfito, antes de la aplicación de este. De álcalis caústicos se han de emplear solo aquellas cantidades que basten precisamente para disolver las sustancias colorantes contenidas en las plantas y que se reducen por el monosulfito.

De hecho se ha conseguido por este procedimiento reducir el consumo de monosulfito y álcali caústico en tal grado que se puede trabajar económicamente aun sin recuperar las sales de sosa.

Se encuentra, sin embargo un inconveniente de este sistema en el hecho de que la extracción previa con agua caliente y el empleo de lejías debilmente alcalinas de monosulfito prolongan muy considerablemente el tiempo de la cocción.

La práctica ha demostrado que la combinación del anhídrido sulfuroso (SO_2) del monosulfito aloalino con las lejías débiles es muy lenta y á veces cesa totalmente cuando las temperaturas no se elevan considerablemente por encima de $170^{\circ}C$. La consecuencia de esto es una reducción de la producción diaria respecto á la obtenida por los métodos conocidos ó un agrandamiento de la instalación de hervidores.



Ahora bien, se ha comprobado que se puede suprimir el tratamiento previo con agua caliente de las plantas á disgregar y que también es posible reducir el tiempo de la cocción por bajo del normal, sirviéndose de lejías débilmente alcalinas de monosulfito cuando á estas lejías se incorporan sales alcalinas compuestas de una base enérgica y un ácido débil, las cuales ceden su base en el decurso de la cocción á las sustancias incrustantes de las plantas á disgregar, por lo cual queda libre su ácido débil. Este ácido débil puesto en libertad actua luego sobre el anhídrido sulfuroso (SO_2) del monosulfito alcalino y acelera muy considerablemente su combinación. También con esto se logra un ahorro muy importante en álcalis caústicos.

Estas sales son:

Las combinaciones de los ácidos grasos y resinicos de los metales alcalinos (jabones), los silicatos de los metales alcalinos, por ejemplo el silicato de sodio (vidrio soluble), los boratos, los aluminatos, cincatos y sustancias análogas.

Se ha comprobado ser muy importante que la lejía de ebullición posea en este procedimiento una pequeña cantidad de carbonato alcalino.

Explicaremos con un ejemplo de ejecución la composición de las lejías y el proceso de cocción.

En una caldera ó hervidor esférico ó de agitación, como el empleado generalmente para los ataques, se introducen:

1000 kg. de paja cortada (paja en forma de trozos cortos)

2000 litros de lejía conteniendo

85 kg. de Na_2SO_3

35 kg. de Na_2SiO_3

20 kg. de NaOH

5 kg. de Na_2CO_3 .

El hervidor se cierra, se pone en circulación durante 30 minutos calentando al principio débilmente con vapor directo para obte-



ner una buena mezcla, se saca el aire y después girando constantemente se lleva la temperatura poco á poco á 160°C introduciendo vapor directo con la tensión correspondiente. Esta temperatura se mantiene durante dos horas, debiendo ser el tiempo total de cocción de $4 \frac{1}{2}$ horas y luego el hervidor se vacía y la sustancia obtenida muy bien disgregada se sigue trabajando en la forma conocida.

La cocción sin añadir silicato requiere 35 kg. de lejía de sosa (NaOH) y una duración en la cocción de unas $5 \frac{1}{2}$ - 6 horas con toda la presión.

El efecto disgregante y acelerador del silicato de sosa (Na_2SiO_3) debe explicarse porque primero la base se combina con las sustancias incrustantes del vegetal, por lo cual queda libre ácido silícico (SiO_2) en forma coloidal finísima. Esto se deduce del hecho de que la lejía primero se pone opalina y finalmente se enturbia débilmente. El ácido silícico por otra parte deja libres del monosulfito sódico (Na_2SO_3) pequeñas cantidades de anhídrido sulfuroso (SO_2), facilitando y acelerando su fijación.

Resumiendo, puede explicarse el proceso por el hecho de que el ácido silícico (SiO_2) puesto en libertad, en cooperación con los ácidos débiles procedentes de las plantas, origina un cierto enriquecimiento ácido en la lejía de cocción, el cual provoca cierto equilibrio ó compensación respecto al fuerte exceso de álcali, sin destruirlo y así facilita y acelera la fijación del anhídrido sulfuroso (SO_2).

Por este motivo se requiere también la pequeña cantidad indicada de carbonato alcalino, pues este no experimenta durante el proceso de cocción ninguna alteración y mantiene alcalina á la lejía de esta hasta el final de la cocción.

Se ha comprobado sin embargo, que sin este exceso de carbonato las lejías de las cocciones tienen á veces reacción ácida aunque débil, por lo cual el ataque, el color y la capacidad de blanqueo de las sustancias se afectan desfavorablemente.



Por otra parte han de evitarse también cantidades demasiado grandes de carbonato alcalino.

Ciertamente que ya se ha dado á conocer el empleo de silicatos en unión de lejías alcalinas de monosulfitos. Pero en este caso el silicato se consideraba principalmente como substitutivo del álcali cáustico caro y no se sabia que estas y otras sales análogas no solo disgregan sino que también aceleran muy considerablemente la combinación del anhídrido sulfuroso (SO_2) y, por consiguiente, aceleran también todo el proceso de cocción.

Pero de esto se ha deducido en la práctica no solo un nuevo conocimiento, sino también un progreso económico muy importante.

Se ha comprobado además que al producir celulosa de plantas débilmente lignificadas sirviéndose de lejías de cocción que contiene monosulfitos alcalinos en mezcla con álcalis cáusticos y carbonatos alcalinos ó silicatos alcalinos, cincatos, aluminatos, boratos ú oleatos, se consigue un rendimiento muy bueno y una celulosa excelente siendo muchísimo más breve la fabricación, cuando se procede de manera que el peso de los monosulfitos alcalinos, por 100 kg. de materia prima, sea el 12% y aun inferior. El límite inferior se determina esencialmente mediante la elección de la materia prima empleada y de su tratamiento eventual previo, como tratamiento con agua, vapores ó similares.

Segun este invento se consigue ya por ejemplo tratándose de paja de cereal, arroz y maiz, con 7-8 $\frac{1}{2}$ % de monosulfito de sodio 3,5% de sosa cáustica y 0,5% de carbonato sódico, calculados respecto al material seco al aire, una disgregación tan profunda que puede lograrse un blanqueo hasta la mayor blancura con solo 4,5% de cloro activo.

Se comprende facilmente que, sirviéndose de tan pequeñas cantidades de medios atacantes, se obtiene un rendimiento elevado y una fibra fuerte, sin debilitar en nada.

Los siguientes ejemplos de ejecución servirán para explicar el



Ejemplo aplicado al ataque de paja.

Se introducen por ejemplo 1000 kg. de paja cortada en un hervidor esférico ó agitador de magnitud correspondiente, aprovechándose lo más posible su cábida.

Ahora se agrega una disolución de

85 kg. Na_2SO_3

35 kg. NaOH

5 kg. Na_2CO_3

calculándose la cantidad de líquido de manera que la concentración de las lejías quede lo más elevada posible, pero sin embargo, se consiga una suficiente impregnación de la paja y se eviten quemaduras. A continuación se cierra el hervidor, se le hace girar durante 30 á 40 minutos calentando con vapor y luego se elimina rápidamente el aire. A continuación se efectua la ebullición con vapor y aumentando la temperatura á 160-170°C. La cocción se termina en $5\frac{1}{2}$ horas incluyendo el tiempo para la impregnación, eliminación del aire y cocción previa. Se vacia el hervidor y la sustancia obtenida se sigue tratando en la forma usual.

La composición de las lejías puede efectuarse también en la siguiente forma:

8,5 % Na_2SO_3

2 % NaOH

3,5 % Na_2SiO_3

} calculados por 100 kg. de paja
,
corta seca al aire.

El proceso de cocción se realiza como antes y la duración total, incluida la impregnación y cocción inicial, se reduce aquí á $4\frac{1}{2}$ horas.

Para atacar paja de arroz son suficientes 7,5 % de Na_2SO_3 para paja de junco (phragmites) y bambú se requiere 12 % conservando las cantidades de los demás productos químicos indicados.

En las lejías de cocción según los presentes ejemplos de ejecución según la composición de las mismas lejías se emplean cantidades de alcalis caústicos variables según los materiales primos á



A tratar, en combinación de pequeñas cantidades de carbonatos ó salicatos alcalinos. En el ataque de por ejemplo, paja de cereal ó similar, de vegetales que contienen grandes cantidades de productos de transformación de la clorofila con lejías de ebullición, que contienen álcalis caústicos ó carbonatos alcalinos, se obtienen lejías de desecho que en estado concentrado presentan un color muy obscuro y caracter á modo de jabón.

Mediante tratamiento adecuado puede obtenerse de estas lejías un colorante amarillo que se torna incoloro mediante ácidos. Este colorante en el proceso de ataque no solo se extiende por decirlo así mediante la ebullición sobre la celulosa obtenida, sino que también penetra en los finisimos capilares de las fibras y solo puede lavarse completamente con gran dificultad y con pérdidas considerables de tiempo y de fibra. Además es posteriormente la causa de que el material blanqueado, amarille.

En el ataque de vegetales brutos de la clase indicada, por ejemplo paja de cereales, conviene por esto impedir de antemano la formación de este colorante amarillo, separando de las lejías de ebullición los alcaliscausticos y los carbonatos alcalinos.

La composición de las lejías para 100 kg. de paja cortada puede según esto ser, por ejemplo, la siguiente:

9 kg. de monosulfito sódico,

5 kg. de silicato sódico.

disueltos en una cantidad correspondiente de agua.

La presión y el tiempo de ebullición son los mismos que en los anteriores ejemplos de ejecución.

La celulosa obtenida se separa muy fácilmente por lavado, es de una coloración extraordinariamente clara, presenta una fibra nada alterada, y puede blanquearse fácilmente con proximamente con 4 % de cloro activo. Las lejías de desecho son de coloración pardo clara sin caracter de jabón y poseen un olor agradable que recuerda al de la melaza.



Las proporciones cuantitativas de los productos químicos deben conservarse siempre aproximadamente, pues con ellas es su eficacia la máxima.

Las ventajas y el progreso técnico del nuevo procedimiento son evidentes, consistiendo en la supresión de una instalación de recuperación con todos sus gastos, defectos y molestias, en el carácter inofensivo de las lejías de desecho por efecto de su pequeño contenido en productos químicos, especialmente después del proceso de cocción, en el elevado rendimiento en celulosa útil y en conservarse extraordinariamente bien la fibra.

Así, de las celulosas blanqueadas obtenidas por el procedimiento arriba descrito, pueden fabricarse en las modernas máquinas rápidas papeles finos con 100 % de celulosa de paja, que satisfagan hasta las exigencias más escrupulosas. Esto, como se sabe no es posible con la celulosa de paja obtenida por el procedimiento del sulfato de sodio.

:--:--:--:--:--:--:--:--: N O T A :--:--:--:--:--:--:--:--:--:--:

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1º- Un procedimiento para la obtención de celulosa ó fibras textiles y similares, á partir de plantas débil ó fuertemente lignificadas, caracterizado porque las plantas, dado el caso trituradas, se tratan en un hervidor bajo presión con lejías de ebullición las cuales según el material á atacar, contienen cantidades variables de monosulfito^s alcalinos, álcalis cáusticos y ó sales alcalinas de ácidos débiles, por ejemplo sales de los ácidos grasos ó resínicos, silicatos, boratos, aluminatos, cincatos y combinaciones análogas, simultaneamente con una pequeña cantidad de carbonato alcalino.

2º- Un procedimiento para la producción de celulosa á partir de plantas debilmente lignificadas, como paja de cereales, arroz, maíz, junco, yute, bambú, lino y similares empleando lejías de



ebullición que contengan monosulfitos alcalinos en mezcla con silicatos alcalinos, sulfuros alcalinos, cincatos, aluminatos, boratos, jabones y sustancias á modo de jabón, como oleatos, jabones de nafeno ú otras combinaciones alcalinas de ácidos débiles con ó sin adición de álcalis caústicos y carbonatos alcalinos, siendo el peso de los monosulfitos alcalinos, calculados por 100 kg. de materia prima seca al aire, de 12% é inferior.

Esta patente recae sobre "Un procedimiento para la producción de celulosa ó fibras textiles ó ambas conjuntamente á partir de plantas ligeramente lignificadas, como paja de cereales, de lino, de arroz, maiz, esparto, ortigas y otras análogas y también de materias primas fuertemente lignificadas, como maderas de coníferas y análogas, empleando los monosulfitos de los metales alcalinos, por ejemplo el monosulfito de sodio y potasio", como queda descrito en la presente memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid 31 de Mayo de 1929.