



MAJ. REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

1 9903 1

1 9903 1

# Memoria Descriptiva

*para*

una Patente de Invención

*a favor de*

L. r. s. Zellstoffabrik Waldhof

*residente en*

Waldhof (Alemania)

*por:*

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HEMICELULOSA "

=====

**199031**

La presente patente de invención se refiere a un procedimiento para la obtención de hemicelulosa, o celulosa semiquímica, esto es, sustancias fibrosas partiendo de materiales celulósicos en los que mediante un ataque suave que solo ataca muy poco la celulosa y las hemicelulosas se elimina en alto grado esencialmente la lignina que traba las fibras de la celulosa en la lámina central, mientras que los ligamentos fibrosos todavía se conservan tan firmemente que solo pueden romperse mediante un siguiente tratamiento mecánico, por ejemplo en molinos de discos, para separar las diversas fibras. En contra posición al ataque usual de la celulosa, se obtiene de este modo un rendimiento considerablemente más alto, que puede llegar al 75% y más.

Hasta el presente se han dado a conocer numerosos procedimientos para obtener hemicelulosa entre ellos un ataque alcalino, preferentemente con sosa cáustica, un procedimiento mediante sulfito neutro desarrollado de modo especial en América, con  $\text{Na}_2\text{SO}_2$  en presencia del bicarbonato sódico, y un procedimiento ácido con ácidos de cocción con bisulfitor, son los procedimientos que han merecido especial atención.

Los métodos alcalino de obtención de la hemicelulosa consiste en emplear las lejías de cocción usuales para el procedimiento al sulfito o a la sosa, en ciertas circunstancias agregando las lejías de desecho obtenidas, dado el caso con concentración algo menor, y en conducir la cocción de modo que los trozos obtenidos de hemicelulosa puedan desfibrarse mecánicamente.

El procedimiento neutro al sulfito trabaja con



1 9903 1

5        concentraciones de  $\text{SO}_2$  de 3-5% estando unido al alcalí todo el ácido sulfuroso y existiendo además generalmente un exceso de alcalí, de suerte que este método se realiza con valores pH superiores a 7,0 y temperaturas de 150-170°.

10        En un método ácido para hemicelulosa, por ejemplo con bisulfito sódico, que ha tenido poca aceptación por efecto del elevado consumo de productos químicos, se emplea un líquido de ataque con 3,5-6% y más de  $\text{SO}_2$  a temperaturas del método usual al bisulfito, entre 120-140°. El 50% del ácido sulfuroso se saca del sódico combinado en forma  $\text{NaHSO}_3$ , de suerte que se  
15        obtiene un pH de unos 2,0. Comparando los elementos separados con este método de ataque en celulósas alfa, hemicelulosas, lignina y sustancias extractivas, se obtiene la siguiente a igualdad de rendimiento.

20        En el método alcalino al sulfato comparado con los otros métodos, con una disgregación menor de la celulosa, la porción de las hemicelulosas separadas por disolución y de las sustancias extractivas es más elevada y la disolución de lignina más pequeña.

25        Por el método neutro al sulfito la disociación de la celulosa es más elevada, pero siendo menor la separación de las hemicelulosas y sustancias extractivas por disolución, se disuelve más lignina en comparación con el método alcalino.

30        En el procedimiento ácido con ácidos de coacción al sulfito la disociación de celulósas es algo menor en comparación con el procedimiento neutro al sulfito, se obtiene también más hemicelulosas y la porción de la lignina disuelta es más elevada. Esta hemicelulosa además de tener una composición



1951

# 199031

mejor, se distingue también por un rendimiento más elevado y un color más claro; además puede blanquearse mejor que los materiales obtenidos por métodos alcalinos o neutros.

5 El que a pesar de estas ventajas se haya extendido ampliamente este método neutro al sulfito, más costoso por su elevado consumo de productos químicos, especialmente en América, puede ser debido a que por los métodos ácidos al sulfito hasta ahora conocidos no era posible producir hemicelulosas con suficiente resistencias y correspondientes al método neutro al sulfito. Este método neutro al sulfito pone en competencia el elevado rendimiento del método ácido al bisulfito y las buenas propiedades de resistencia de los métodos alcalinos.

10

Un método ácido al bisulfito desarrollado en Italia y que ha conducido a buenos resultados con un ahorro considerable de productos químicos, trabaja con un líquido de ataque de 0,80-1,4% de  $SO_2$  libre, sulfonando a temperaturas inferiores a  $130^\circ$  en una etapa primera al principio durante 2-8 horas y después hirviendo durante 4-12 horas a temperatura permanente. El rendimiento es de 70 a 80%.

15

20 El objeto del presente invento es el de realizar de tal modo un ataque y separación de la hemicelulosa utilizando un ácido barato de cocción al bisulfito con una base conocida, que las reacciones que pueden producir algún perjuicio en la resistencia de las sustancias, se reduzca lo más posible y gracias a ello con un rendimiento superior al obtenido hasta el presente, se logre una materia prima fácilmente blanqueable para la fabricación de papeles de valor elevado, como pergamino etc. con la composición material más adecuada para estos

25



199031

aplicaciones.

Según el invento el ataque de la hemicelulosa se realiza en disolución acuosa de  $SO_2$  y en una base como calcio, magnesio, sódico, amoníaco, aluminio etc., en condiciones de reacción situadas entre las de los métodos ácidos conocidos al bisulfito y de los métodos neutros al sulfito. Esto exige que se tenga que elevar el pH del ácido de cocción respecto a los valores pH de los métodos ácidos y el que se reduzca el contenido de  $SO_2$  y las temperaturas de reacción frente a los métodos neutros al sulfito. A continuación se explica más detalladamente las nuevas condiciones de reacción según el invento.

La elevación de pH de un ácido de cocción alcalina - p.e. bisulfito cálcico- significa que la cantidad en  $SO_2$  libre se reduce fuertemente y se disminuye la posibilidad de una descomposición hidrolítica de la celulosa. En esto se aproxima algo más a las condiciones de reacción reinantes en los métodos neutros al sulfito. Esto con algunos cationes solo es posible hasta un cierto grado, pues debe estar presente una cantidad determinada de  $SO_2$  libre para que el bisulfito permanezca en disolución. Según el invento la elevación del pH puede lograrse mediante neutralización, por ejemplo con NaOH, KOH,  $NH_3$  aminas etc. Para que la solubilidad del sulfito, por ejemplo con el calcio como base, no sobrepase la solubilidad del  $CaSO_3$ , la adición del neutralizador debe efectuarse en presencia de un generador de complejos. Como generadores de complejos puede emplearse p.e. polifosfatos, como calgón, tripolifosfato, polifosfato sódico, pirofosfato sódico, pirofosfato sódico ácido y otros similares, o triacetato de nitrilo o diacetato de



JUL 1951

# 199031

imido.

Se ha comprobado ser conveniente elevar el pH a 3,5-6. Empleando bisulfito de otros cationes, p.e. del magnesio es posible mediante solo adición de NaOH, preparar un líquido de cocción aproximadamente neutro. Se ha comprobado que durante la cocción ejerce la acidez un influjo esencial sobre las resistencias y que con el valor inicial antes señalado se obtienen los valores más favorables.

Como en un ataque de la hemicelulosa solo se ha de lograr una eliminación parcial de la lignina y preferentemente la de la lámina central, basta emplear una menor cantidad de SO<sub>2</sub> respecto al ataque normal con bisulfito. Se sulfonan aproximadamente 45% de la lignina presente y se eliminan como ácido ligninasulfónico o sus sales. Para conseguir con un pH=3,5-6 del ácido neutralizado una sulfonación suficiente y disociación hidrolítica del ácido sulfónico, se emplea según el invento un ácido de cocción con un contenido total en SO<sub>2</sub> de 1,4-3% según el material de partida. Tratándose de árboles de fronda, especialmente de haya, que por disociación de ácidos orgánicos reducen fuertemente el pH durante la cocción, conviene emplear un ácido de cocción con 1,4-1,8% de SO<sub>2</sub> mientras que tratándose de coníferas, que contienen más lignina, se necesitan concentraciones más altas de SO<sub>2</sub> hasta 2,8% y en ciertas circunstancias todavía mayores. Tratándose de plantas añales, p.e. paja, bastan concentraciones de SO<sub>2</sub> de 1,4% próximamente.

La temperatura de reacción en un método ácido de ataque es de influjo considerable sobre la hidrólisis de las hemicelulosas y celulosas. Mientras que en un método alcalino

199031



de ataque lo mismo que en un método neutro al sulfito para hemicelulosa, todo aumento de temperatura influye esencialmente en la velocidad de reacción, en un método ácido actúa perjudicando la resistencia de las fibras a causa de reforzar la hidrólisis. Para diversos grados de acidez pueden admitirse temperaturas determinadas, por bajo de las cuales no se presenten ningún perjuicio esencial de la resistencia de las fibras. Para un procedimiento realizado según el invento, p.e. con calcio como base y con un pH= 4-5, las temperaturas pueden llegar a unos 125-130°. Para una disolución de bisulfito de magnesio con un pH = 5-6, son buenas temperaturas de unos 140°.

Según el nuevo método de ataque de la hemicelulosa con un ácido de cocción de pH = 4-6 y un contenido total de SO<sub>2</sub> de 1,4-5%, se obtienen sustancias fibrosas, después del tratamiento mecánico sin blanqueo, con un rendimiento seguro de 70-85%. La cantidad de la celulosa y hemicelulosas obtenida oscila solo en pequeño grado, de suerte que el rendimiento depende esencialmente de la cantidad de lignina separada.

A pesar del elevado contenido de lignina de 10-15%, pueden blanquearse bien estas sustancias por un método adecuado con un contenido total aproximado de 10-14% de cloro, siendo el grado de blancura asequible de 85 a 90% G.E. La capacidad de blanqueo es esencialmente mejor que en las sustancias blanqueadas por el método neutro al sulfito cuyos grados de blanqueo llegan cuando más a 85% G.E.

El rendimiento en celulosas blanqueadas ricas en hemicelulosas es, referido a la madera, de 60-65%, el cual también supera al rendimiento de celulosas por el método neutro



1951

**MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

al sulfito.

Los coeficientes de resistencia de las hemicelulosas son en general mejores que los de las correspondientes celulosas de los métodos ordinarios. Las hemicelulosas, que se cuecen con un rendimiento de 75-80%, poseen las mejores características de resistencia, mientras que con un rendimiento más elevado, esto es, con creciente contenido de lignina puede observarse una fragilidad en aumento, y una reducción de las resistencias, especialmente de los coeficientes de plegados.

Se ha comprobado que las resistencias de las hemicelulosas producidas por el método del presente invento son tan elevadas como las de las sustancias atacadas por el método neutro al sulfito, debiéndose valorar como una ventaja especial frente a este procedimiento, el menor consumo de productos químicos y por consiguiente el coste menor de fabricación. Se consigue mejorar todavía las propiedades mediante un blanqueo, elevándose los coeficientes de resistencias gracias a la eliminación de la lignina.

Frente al método ácido al bisulfito desarrollado en Italia, neutralizando el ácido a un pH inicial más elevado = 4-6 y con una temperatura máxima de unos 125-130° se obtienen hemicelulosas con mejores constantes de resistencia. Para la práctica del nuevo procedimiento según el invento puede utilizarse para preparar el ácido de cocción cualquier ácido, p.e. ácido de torre. El ácido se debe disluir o gasear tanto que por adición de la cantidad calculada de disolución neutralizadora diluida, p.e. de lejía de sosa cáustica, se logre la concentración en SO<sub>2</sub> en cada caso requerida. La lejía necesaria de sosa



199031

caústica o similar para elevar el pH puede calcularse estiquio-  
métricamente. En efecto la clase del generador de complejos tie-  
ne influencia esencial sobre la cantidad de disolución neutra-  
lizadora que se debe agregar. Se ha comprobado que por la adición  
5 de p.e. una cantidad determinada de lajía de sosa cáustica para  
neutralizar en presencia del generador de complejos, el valor  
pH alcanza un máximo y continuando la adición se presenta una  
caída, que se hace perceptible también por un fuerte enturbia-  
miento de la disolución.

10 El líquido de cocción, una vez ajustado el pH  
requerido, se calienta altamente, como de ordinario en una hora  
aproximadamente o también en ciertas circunstancias durante un  
tiempo más largo a la temperatura de 105-120° necesaria para la  
sulfonación, según el material de partida. A estas temperaturas  
15 la conocida impregnación, esto es, la formación del ácido ligni-  
na-sulfónico, se realiza en unas 5 a 7 horas, según el material  
de partida.

Elevando luego la temperatura en 10-20° se pre-  
senta durante 3-5 horas la disociación hidrolítica del ácido lig-  
20 nosulfónico y de las uniones o enlaces celulósicos del ácido  
ligninasulfónico, de suerte que se afloja la trabazón de las fi-  
bras. El contenido en SO<sub>2</sub> del ácido de cocción desciende duran-  
te la impregnación y la cocción.

25 Por desgasificación después de terminada la co-  
cción, puede recuperarse una parte del SO<sub>2</sub> no gastado de la can-  
tidad introducida.

Los trozos de hemicelulosa obtenidos después del  
ataque, pueden desfibrarse en sus fibras individuales del modo



1951

199031

conocido con dispositivos desfibradores, p. e. molinos de discos o similares, siendo las fibras de color claro, aproximadamente del color de la celulosa ordinaria al sulfito no blanqueada. Las leñas pueden aprovecharse del modo conocido para la producción de fermentos de cultivo.

Ejemplo 1º.

50 kg de trozos cortados al hacha de madera de abedul con un contenido de humedad de 11 % se cubren en una caldera rotatoria con 240 litros de disolución de ataque. Según el invento se emplea un ácido de cocción con un pH de 4,3, que posee un contenido total de  $SO_2$  de 1,57 %. 46 % del  $SO_2$  están unidos a  $CaO$ . 27 % se neutralizan por  $NH_3$ . Mediante adición de 50 mg/litro de calgón  $\beta$ -1 se alcanza el pH de 4,3.

La cocción se pone en una hora a  $105^\circ$ , se mantiene durante 6 horas a esta temperatura, se sube luego durante una hora a  $115^\circ$  y durante 3 horas se calienta a  $115^\circ$ . Después de elevar la temperatura de cocción a  $125^\circ$  durante 4 horas, lo que es necesario para disolver el ácido lignosulfónico, se termina la cocción.

El pH desciende durante la cocción a unos 2,9-3,0. Esto frente a un ácido de cocción no neutralizado, supone un pH mayor en una unidad. Esta diferencia se manifiesta fuertemente a una temperatura elevada, de suerte que a consecuencia de ser menos perjudicial la hidrólisis, se obtienen mejores rendimientos y resistencias.

Los trozos de hemicelulosa obtenidos se desfibran del modo conocido en un molino de discos.

El rendimiento fué de 82 % referido a la madera.



199031

Los datos analíticos del material no blanqueado fueron los siguientes:

5	Grado de ataque sieberrn.	95
	Lignina (Halse)%	12,6
	Viscosidad Cu 300 cp	
	Celulosa alfa %	76
	Pentosán %	18,5

Después de una molturación en el molino Jokro se determinaron los coeficientes standard de resistencia y se obtuvieron los siguientes valores.

	Grado molt. S.R.	Longitud desgarre km	Núm. pliegues	Presión rotura kg/cm <sup>2</sup>
	13	2,8	5	1,0
	28	7,7	800	4,1
15	57	8,6	1500	4,5
	70	8,5	1400	4,6
	90	8,4	600	4,0

Ejemplo 2º

En una caldera provista de calefacción indirecta se tratan trozos de madera de haya con un ácido de cocción que contiene en total 1,6 de SO<sub>2</sub> y 0,6% de CaO. El pH se ajusta a 4,6 por neutralización con 0,5% NaOH en presencia de 50 mg/litro de ácido nitrilotriacético. Después de una impregnación de 6 horas a 105º se da por terminada la cocción en 4 horas a 128º. El contenido de SO<sub>2</sub> del líquido de cocción es al final de ésta de 0,5% aproximamente.

La lejía de desecho contiene 11% de sustancias reductora.

La hemicelulosa, obtenida con un rendimiento de 76%, presenta las siguientes características de resistencia determinadas por el método standard.



199031

Grado molt.ºS.R.	Longitud desgarré km	núm. pliegues	Presión rotura kg/cm <sup>2</sup>
------------------	-------------------------	---------------	--------------------------------------

15	2,2	1	0,73
30	5,6	85	2,6
50	6,4	350	3,0
70	7,4	600	3,5
85	8,3	1500	4,0

Los coeficientes de resistencia de un material obtenido con un ácido de cocción de igual concentración en SO<sub>2</sub>, pero sin la neutralización según el invento, son esencialmente menores. La longitud máxima de desgarré a 65º SR es solo de 6,5 km y el número de pliegues se extiende a 350 y la presión de rotura a 3,5 kg/cm<sup>2</sup>.

Mediante un blanqueo escalonado con una cantidad de cloro de 14% y con un rendimiento de 64% referido a la madera, se obtiene una celulosa blanqueada con un grado de blancura de 86% G.E. Los coeficientes de resistencia se mejoran todavía gracias a la eliminación de la lignina y presentan los siguientes valores:

Grado molt.ºS.R.	Longitud desgarré km	núm. pliegues	Presión rotura kg/cm <sup>2</sup>
20	3,2	20	1,5
25	5,9	500	3,6
40	7,9	2000	4,5
67	8,7	4800	5,6
85	9,3	5500	5,7

Ejemplo 3º

Madera de pino o coníferas troceadas se trata en una caldera con un ácido de cocción que contiene en total 2,2% de SO<sub>2</sub>, 0,5% de CaO y 0,5% de NaOH. El pH se ajusta a 4,2 por adición de lejía de sosa cáustica en presencia de un tripolifosfato.

199031



5

Del modo usual se mantiene constante la temperatura inicial por bajo de 105° durante 4 horas mediante circulación. Después de una temperatura intermedia de 115° durante 3 horas, se logra la disolución del ácido lignina-sulfónico mediante una cocción a 135° durante 6 horas. El contenido en SO<sub>2</sub> del ácido de cocción desciende constantemente durante esta última hasta 0,4%. Después de terminada la cocción el pH es de 3,4. Con un rendimiento de 77% se obtiene una hemicelulosa clara, fácilmente desfi-  
brable, que presenta un grado de ataque según Sieber de 97 y una viscosidad cu de 250 cp.

10

Los coeficientes de resistencia determinados por el método standard son los siguientes:

Grado molt <sup>2</sup> S.R.	Longitud desgarré km	núm. pliegues	Presión rotura kg/cm <sup>2</sup>
13	4,9	400	2,6
20	8,8	1700	4,9
42	9,4	2200	5,5
69	10,5	2900	5,5
87	10,4	5000	6,3

15

20

Las resistencias alcanzadas deben señalarse como muy buenas, pues no se alcanzan ni por las sustancias buenas usuales de más fuerza.

25

La hemicelulosa puede blanquearse y con un rendimiento de 59% referido a la madera, se obtuvo un material con un grado de blancura de 86% una resistencia máxima al desgarré de 9000 m y un índice de plegado de 6000.

Ejemplo 4<sup>2</sup>

Paja de trigo triturada se trata sin selección previa en una caldera provista de bomba de circulación, con

199031



1951

5

diez veces su cantidad de un ácido de cocción que contiene 1,3% de  $SO_2$ , 0,64 de  $CaO$ , 0,3% de  $NaOH$  y 0,005% de un polifosfato sódico. Después de un tiempo de cocción inicial de 3 horas y otro tiempo de cocción posterior de 7 horas a  $123^{\circ}$ , se obtiene un producto fácilmente desfibrado con un rendimiento de 81%. Del  $SO_2$  pudieron recuperarse después de la cocción el 12% mediante desgasificación.

=====  
=====  
=====  
=====  
=====



1951

199031

N O T A

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para la obtención de hemice-  
lulosa a partir de materiales brutos que contengan celulosa,  
por ejemplo: árboles de fronda, coníferas, plantas anuales y  
otros, mediante un tratamiento suave con disoluciones de cocción  
al bisulfito, compuestas de disoluciones acuosas de  $\text{SO}_2$  y bases,  
como por ejemplo: calcio, magnesio, sodio, amoníaco, aluminio  
10 y similares, con una separación mecánica inmediata en fibras  
individuales, caracterizado porque el ataque se efectúa - adap-  
tándolo a la materia prima celulósica y considerando las bases  
utilizadas - con una concentración del 1,4 al 3,0 % de  $\text{SO}_2$  y un  
pH elevado que oscila entre 3,5 y 6 , a temperaturas de reac-  
15 ción de 115° a 140°.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1,  
caracterizado porque el ataque se efectúa, cuando interviene el  
calcio como base y en consideración a las materias primas celu-  
lósicas, con una concentración de  $\text{SO}_2$  de 1,4 a 3,0 % y un pH  
20 elevado que oscila entre 4 y 5 , a temperaturas de reacción de  
125° a 130° C.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 1,  
caracterizado porque el ataque se efectúa, cuando interviene el  
magnesio como base y en consideración a las materias primas ce-  
lulósicas, con una concentración de  $\text{SO}_2$  de 1,4 a 3,0 % y un pH  
25 elevado que oscila entre 5 y 6 , a temperaturas de reacción  
que llegan a alcanzar hasta 140° C.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones



1951

**199031**

1 a 3, caracterizado porque la elevación del pH hasta 3.5 a 6 en el comienzo del ataque se efectúa mediante neutralización adaptada a la concentración del  $\text{SO}_2$  libre y conducida de tal forma que no se precipite ningún sulfito.

5                   5.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque la neutralización necesaria se efectúa mediante un medio de neutralización adecuado - tal como NaOH, KOH,  $\text{NH}_3$ , aminas y análogas y en presencia de un generador de complejos, por ejemplo: polifosfatos, metafosfatos, productos para el desendurecimiento del agua que contengan exametafosfato sódico como componente principal, tripolifosfato, polifosfato sódico, pirofosfato sódico, ácido imidodiacético y similares - hasta conseguir el valor deseado.

10

15                   6.- Procedimiento para la obtención de hemice-  
lulosa.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta la presente memoria de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 31 de Julio de 1951.