

206251



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

206251

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE CELULOSA A BASE DE MATERIAS DE PARTIDA QUE CONTIENEN CELULOSA", a favor de la firma alemana PHRIX-WERKE Aktiengesellschaft, domiciliada en Hamburgo (36) Alemania, Stephansplatz, 10.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de celulosa a base de materiales de partida que contienen celulosa.

Es conocido el obtener pentosas partiendo de materias primas ricas en pentosana, como cáscara de avena, tallos de maíz, cápsulas de semilla de algodón y similares, por hidrólisis con ácidos diluidos. Por la misma vía pueden extraerse pentosas, igualmente, de plantas anuales, como paja, mazorcas, tallos de mirasol, bambo, bagasse, eucalipto, o bien de maderas ricas en pentosas, particularmente la de haya. El residuo conteniendo celulosa puede ser transformado, como también es conocido, de manera particularmente ventajosa, por cocción alcalina, en celulosa de alta calidad, especialmente para finalidades de utilización textil.

Con todos estos procedimientos conocidos, tanto la hidrólisis ácida, como asimismo la cocción alcalina, requerían varias horas,

206251



a cuyo efecto se trabajaba generalmente con un tiempo de cocción inicial de 2 a 2 1/2 horas y un tiempo de cocción final de la misma duración. Según el criterio general se estimaban dichos tiempos de tratamiento absolutamente indispensables para lograr una extracción suficiente de las pentosanas del material de partida por la vía de hidrólisis previa, e igualmente una celulosa de alta calidad por la vía de cocción. Al efecto, siempre se determinaba relativamente alta la proporción de material de partida con respecto al líquido de tratamiento, en la mayoría de los casos era una parte de material de partida conteniendo celulosa sobre ocho partes de líquido de tratamiento, porque se había generalizado la opinión de que con cantidades de líquido mas reducidas no tenía lugar una hidrólisis previa suficiente, ni tampoco una suficiente desintegración.

Contrariamente a este parecer general, se encontró de modo sorprendente, que con una suficiente imbibición del material de partida con el líquido de tratamiento se logra, no solamente extraer las pentosanas en brevísimo tiempo, incluso durante el transcurso de pocos minutos, con aplicación de una temperatura de cocción mas alta bajo presión, sino también hacer posible la transformación del residuo conteniendo celulosa por cocción alcalina en celulosa de alta calidad, dentro de, aproximadamente, el mismo breve lapso, siempre que también aquí tenga lugar una suficiente imbibición de la materia prima con el líquido de tratamiento, antes de la cocción.

Al efecto resultó, como otro nuevo conocimiento sorprendente, el hecho de que, con imbibición suficiente de la materia prima con el líquido de tratamiento, no hace falta exceso alguno de líquido durante el tratamiento en el calor bajo presión, sino que al contrario, resultan del todo suficientes las cantidades de líquido que son absorbidas en el proceso de imbibición, en virtud de la natural aptitud para hincharse de la primera materia, por esta. De ello resulta la nueva

206251



medida técnica ulterior de que el tratamiento del material de partida puede tener lugar con cantidades de líquido que importan solamente la mitad, y aun menos, de las cantidades aplicadas hasta el presente.

5 Si se satura material de partida conteniendo celulosa con líquidos de tratamiento, como ácido diluido, o lejía de cocción alcalina, a temperatura ordinaria, entonces no se presenta una imbibición completa de la materia prima, sino al cabo de un tiempo relativamente prolongado. Este hecho es fácil de comprobar por ensayos de goteo con la materia prima introducida en el líquido. Solamente después de al-  
10 rededor de 18 horas queda constante la cantidad de líquido que vá saliendo gota a gota, quedando remanente en el material de partida saturado una cantidad de líquido que está situada entre el triple y el cuádruple, las mas de las veces con bastante exactitud entre el 3,4 y el 3,6-ple del material de partida (calculado sobre substancia ab-  
15 solutamente seca).

Este tiempo de imbibición puede acortarse esencialmente por aumento de la temperatura, de manera que, por ejemplo, a una temperatura de 70 a 95° para paja cortada de centeno resulta suficiente un tiempo de imbibición de 15 a 30 minutos para lograr la deseada proporción  
20 de líquido que es característica de una imbibición total. Una aceleración mas intensa todavía de la imbibición se puede lograr por aplicación simultánea de calor y vacío. Si se evacúa la caldera llenada con el material de partida conteniendo celulosa y si entonces se hace  
25 embeber, dado el vacío existente, la solución de imbibición previamente calentada a 80-90°, resulta, yá practicamente dentro del tiempo de imbibición de pocos minutos, una saturación completa del material de partida, de manera que al terminarse la carga de la caldera há quedado  
asimismo terminada la imbibición.

De los conocimientos descritos resulta por consiguiente la nueva  
30 medida de saturar los materiales de partida conteniendo celulosa,

206251



antes del tratamiento por el calor bajo presión a temperaturas mas altas, pero por debajo de los 100°, por lo tanto sin presión, hasta el límite de saturación que queda situado, por regla general, de modo bastante definido, entre 1 : 3,4 a 1 : 3,6, con la solución de tratamiento, a cuyo efecto la duración de imbibición es mantenida en todo caso esencialmente inferior a una hora, pudiendo ser acortada eventualmente por aplicación de depresión hasta que dure pocos minutos.

La saturación puede efectuarse, como ya se há mencionado, con un exceso de líquido de tratamiento, a cuyo efecto se presenta la proporción de líquido deseada, después de alcanzado el límite de imbibición, por separación mediante goteo. No obstante, no resulta siempre necesaria la aplicación de un exceso del líquido de saturación, al contrario, se puede utilizar bajo circunstancias apropiadas, particularmente al saturar el material con la lejía de cocción alcalina, asimismo, solamente la cantidad calculada de líquido de imbibición que corresponde aproximadamente a la proporción de líquido mencionada de 1 : 3,5.

El líquido excedente que acaso se vaya separando por goteo puede volverse a emplear en el circuito para el tratamiento de nuevo material de partida conteniendo celulosa, particularmente en la previa hidrólisis de material de partida que contiene pentosana, ya contiene el líquido de tratamiento que se separa goteando notables cantidades de las materias reductoras extraídas de la substancia fibrosa que representan principalmente valiosas pentosanas. En vez de volver a conducir la solución al circuito, puede ser utilizada también para el tratamiento ulterior del material de partida previamente hidrolizado después de abandonar el recipiente reaccional.

Además, se há encontrado sorprendentemente, que la proporción de líquido que se vá graduando espontáneamente al dejar gotearse el material completamente empapado, resulta totalmente suficiente para el tratamiento a presión y calor del material, de modo que, por consiguiente,

206251



no hace falta llevar a cabo el tratamiento con un exceso de líquido. La cantidad de líquido que queda remanente después de la imbibición total, por otra parte, no solo resulta suficiente para la extracción durante la previa hidrólisis ácida de las pentosanas contenidas en el material, sino también durante la cocción alcalina para el logro de una celulosa de alta calidad de elevado contenido de alfa-celulosa. Este hecho hace posible disminuir muy esencialmente las dimensiones del recipiente de tratamiento, particularmente la caldera de cocción, yá que ahora se puede lograr a base de menos de la mitad del espacio de caldera de cocción, practicamente con la misma capacidad de producción. Como sea que, además, el tratamiento con calor bajo presión solo importa una fracción del tiempo necesario hasta el presente, y que puede ir disminuyéndose igualmente a espacios de tiempo de 5 - 15 o 30 minutos, aproximadamente, según el tamaño de las unidades de caldera de cocción utilizadas, puede lograrse con dichos agregados de tratamiento mas reducidos, además una pasada notablemente mas elevada. Al efecto, es de particular importancia que el aumento de temperatura necesario, como es consiguiente, puede lograrse tanto mas fácil y rápidamente, cuanto que menos líquido necesite estar presente en el material.

Con aplicación de la cantidad de líquido mas pequeña, resulta recomendable, graduar la concentración de los líquidos de tratamiento mas alta que usualmente, con la finalidad de llevar a aplicación la misma cantidad, referida al material de partida a tratar, de productos químicos que se llevan hasta el presente. Es decir, que mientras que se han mostrado como convenientes y suficientes, con una proporción de baño de, por ejemplo, 1 : 8,5 para la previa hidrólisis del material de partida conteniendo pentosana, concentraciones de ácido de un 0,5% aproximadamente, se recomienda, con la proporción de líquidos indicada de, aproximadamente, 1 : 3,5, aumentar la concentración de ácido a

206251



alrededor de 0,7 a 0,75. Lo mismo es válido para las lejías de cocción a utilizar para la desintegración alcalina.

Al efecto, se há mostrado ventajoso, con aplicación del procedimiento de cocción al sulfato para lograr celulosas particularmente resistentes a la rotura, el aumento del contenido de sulfuro sódico de la lejía de cocción, ó sea el aumento de la así llamada sulfurosidad. Esta sulfurosidad puede intensificarse con el procedimiento de cocción abreviado descrito, con particular ventaja a importes de mas allá de un 25%, incluso a mas allá de un 30%. No obstante, no es que se prescindiera del procedimiento de cocción al sulfato, sino que, con el nuevo procedimiento se puedan aplicar con ventaja asimismo lejías de cocción corrientes, o sea el puro procedimiento al hidrato sódico.

Los siguientes ejemplos dilucidarán el procedimiento según el invento:

EJEMPLO 1º.— Una caldera de precipitación con cabida de 400 litros fué cargada con 240 l. de  $SO_4H_2$  al 0,708%, calentada a 90 - 95º con vapor directo, incorporándose seguidamente 40 kg. de paja corta de centeno. Juntamente con el condensado importa la proporción de baño, aproximadamente, 1 : 7,0, siendo la proporción de ácidos 1 : 0.0425.

Seguidamente se efectuó el proceso de maceración. La imbibición del material fué llevada a cabo en 15 minutos. Después del cierre de la caldera de cocción efectuó ésta, para mejor mezclado, 3 a 4 revoluciones, a cuyo efecto fué abierta a menudo la válvula de escape de gas y se cuidó de mantener la temperatura a 95ºC. Al cabo de un lapso de 15 minutos de goteo fué interceptado el líquido de imbibición en el carro de lavado y pesado. Resultó una proporción entre la materia absolutamente seca y el líquido de imbibición absorbido de 1 : 3,6. Por consiguiente há tenido lugar una imbibición perfecta.

Seguidamente fué cerrada la válvula de la caldera de cocción y calentado el contenido con vapor directo, de modo progresivo hasta las

206251



temperaturas máximas de 155 o, respectivamente, 165°C. Después del mantenimiento de la duración de reacción, tuvo lugar rápido escape de gases dentro de un lapso de 10 minutos, así como la apertura de la caldera de cocción en diez minutos. El contenido de la caldera de cocción fué vertido en el carro de lavado que contuvo el líquido de imbibición del proceso de macerado mas 30 l. de agua fresca o sea primer agua de lavado. Los tres lavados siguientes tuvieron lugar (referidos a 80 kg. de paja) con 400 cada vez o, respectivamente, 300 l. de agua hasta quedar libre de ácidos. Cada previa hidrólisis fué llevada a cabo en dos porciones de 40 kg. de paja de cada vez, mientras que los lavados se efectuaron (partiendo de 80 kg. de paja) conjuntamente.

Se obtiene en buen rendimiento de 64,0% un material cuyo contenido de pentosas importa aún solo un 5,5%, mientras que la concentración de pentosas en el hidrolizado queda situada a alrededor de un 6,75%.

EJEMPLO 22.- 40 kg. de paja corta previamente hidrolizada (calculados sobre peso seco absoluto), que há sido llevada por exprimido del agua de lavado a un contenido seco de un 32 - 42%, fué pesada e introducida en la caldera de cocción en la proporción de lejía de 1 : 3,5, en la cual yá estuvo preparada la cantidad de lejía de cocción calentada a 95°C. Con una proporción de álcali de 0,20 fué la composición del líquido de cocción la siguiente:

39,8	gramos	por	litro	de	NaOH
16,66	"	"	"	de	Na <sub>2</sub> S
9,34	"	"	"	de	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

---

Total álcalis	64,15 g/l	de NaOH
Alcalis activos	57,1 g/l	de NaOH
Sulfurosidad	30,1.	

En 30 minutos fué llevada a cabo la imbibición mediante vapor indirecto y poso directo. Seguidamente se hizo subir la temperatura de cocción del contenido de la caldera de cocción (sin goteo) rápidamente

206251 13



5 a, aproximadamente, 168°C., dejando escapar los gases 10 minutos al caso de 5 minutos del tiempo reaccional. El abrir y descargar la caldera de cocción duró de 20 a 25 minutos. El material fué evacuado al carro de lavado en el cual se encontraban 100 l. de agua caliente, aproximadamente.

Después de 15 minutos de duración de reacción fué tratado el material por tres lavados de a 300 l. de agua fresca y seguidamente clasificado.

10 Se obtiene, en un rendimiento de 34% (calculado sobre la materia prima empleada para la previa hidrólisis) una celulosa cuyo contenido en alfacelulosa queda situado en un 93,5%, aproximadamente, y cuyo contenido en goma de madera, o xilana, es de 1,5%, aproximadamente, resultando eminentemente apropiada para la preparación de soluciones de hilar, especialmente según el procedimiento de viscosa.

15 Si se efectúa la cocción sin previa imbibición de la materia prima, se obtiene una materia irregular de cocción no homogénea, cuyo contenido en alfacelulosa no está situado mas allá de un 91% y cuyo contenido en goma de madera, o xilana, es poco mas o menos de un 5,5%.

20 Mientras que los ejemplos 1º y 2º presentan la marcha de preparación para una celulosa de fibras textiles, se cita en el siguiente ejemplo 3º la producción de una celulosa papelera. Queda suprimida en ella la previa hidrólisis.

25 EJEMPLO 3º.- Correspondiendo a una proporción de lejía de 1 : 3,5 fué calentada la lejía de cocción a 95°C., incorporándose 40 kgs. (calculados sobre peso seco absoluto) de paja corta. La composición del líquido de cocción con una proporción de álcali de 1 : 0,15 fué:

29,95	gramos	por	litro	de	NaOH
12,65	"	"	"	de	Na <sub>2</sub> S
7,02	"	"	"	de	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

---

206251



Total de álcalis 48,20 g/l. de NaOH  
 Alcalis activos 42,90 g/l. de NaOH  
 Sulfurosidaa 30,1.

Después de un lapso de imbibición de 30 minutos fué cerrada la caldera de cocción y llevada durante 5 minutos a la temperatura máxima de 170°C., aproximadamente, Después de rápido escape de gas (10 minutos) fué abierta la caldera de cocción (6 minutos) y evacuado el contenido en un carro de lavado que estaba llenado con 100 l. de agua (90°C.).

10 El rendimiento de la caldera de cocción importó de un 55 a un 59%, referido a paja corta absolutamente seca. Después de un triple lavado fué conducido el material sobre un desfibrador hacia la clasificación.

El subsiguiente blanqueo se efectuó con un 4 a un 5%, aproximadamente, de cloro activo (procedimiento de dos escalones). La celulosa dió los siguientes datos de análisis:

15	Viscosidad (C.P.)	53, 2
	Ceniza %	0, 24
	Lignina %	1, 14
	Valor de furfurool	16, 1
20	Resistencia a tracción (longitud de desgarramiento) a 50° escala Réamur	9450 m;
	Resistencia al plegado (plegaduras dobles	417
	Resistencia al reventado (prueba de reventado a presión según Schopper-Dalén en m <sup>2</sup> de superficie de reventón	50,6
	Resistencia a la rotura (según Elmendorf)	67,0
25	Contenido blanco (según B. Lange)	85 - 97%

206251



N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de la patente alemana nº P 6629 IVb/55 b, depositada en 22 de Noviembre de 1951, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

5  
10  
15  
20  
25

1ª.- Procedimiento para la obtención de celulosa a base de materias de partida que contienen celulosa, caracterizado porque, el material de partida es saturado en estado desmenuzado, del modo correspondiente, con los líquidos de tratamiento a temperatura aumentada, situada, aproximadamente, debajo de los 100º, eventualmente con aplicación del vacío, bajo observación de una proporción de líquidos entre 1 : 3,3 a 1 : 4, aproximadamente, siendo seguidamente, y en un espacio de tiempo de menos de una hora, preferiblemente solo de 10 a 15 minutos, tratado a temperaturas mas allá de los 150º y presión correspondiente.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, la mencionada proporción de líquidos se logra por imbibición con líquido de tratamiento excedente y dejando desprenderse por goteo el exceso.

3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque, se utilizan como líquido de tratamiento a los fines de previa hidrólisis, ácidos diluidos de una concentración menor de un 1%.

4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque, se aplica como líquido de tratamiento una lejía de cocción alcalina, convenientemente, una lejía de cocción usual para el procedimiento al sulfato.

5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4ª, caracterizado porque, la lejía de cocción presenta una sulfurosidad aumentada de mas allá de un 25%, ventajosamente incluso mas allá de un 30%.

206251



5 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado por-  
que, la materia previamente hidrolizada, según la reivindicación 3ª,  
después del lavado y de exprimida el agua, es posteriormente tratada  
en estado todavía húmedo a continuación, conforme a las reivindicacio-  
nes 4ª o 5ª.

10 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado por-  
que, el material tratado bajo presión y calor es posteriormente trata-  
do durante un breve tiempo, después de abandonar el recipiente reaccio-  
nal, con el líquido de imbibición excedente, eventualmente bajo adición  
de agua, sin presión.

8ª.- Procedimiento para la obtención de celulosa a base de materias  
de partida que contienen celulosa.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta  
de once hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 13 de Noviembre de 1952.

PHRIX-WERKE Aktiengesellschaft.

p. a.

JOHN MIRALLES  
P. P.