

MP/.

284513



1963

- 1 -

284513

Memoria Descriptiva

para

una Patente de Invención

por veinte años en España;

a favor de

Prof. Francesco Carlo PALAZZO

- de nacionalidad italiana -

residente en

M A D R I D

Modesto Lafuente, 19

por:

“ PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PROTO-CELULOSA DE MADERAS
DE FRONDOSAS MEDIANTE SIMPLE COCCION CON SOLUCION DE ANHIDRIDO
SULFUROSO ”

25



- 2 -

284513

I. Preámbulo.

El Inventor, a base de un examen minucioso y crítico del vastísimo material experimental ofrecido por la vasta literatura, en lo que se refiere a las cocciones ácidas para celulosa, y en consideración de valiosos argumentos por los cuales al ácido sulfuroso H_2SO_3 , contenido en la solución acuosa de anhídrido sulfuroso debe ser atribuida la estructura simétrica $HO-SC-OH$, con exclusión de la asimétrica $H-SO_2OH$, ha llegado a una nueva y singular manera de concebir la deslignificación de las maderas en su cocción ácida con los bisulfitos (de sodio, de amonio, de calcio, de magnesio); y tal nueva interpretación del complejo mecanismo de las cocciones bisulfíticas lo ha llevado, como corolario, a idear un nuevo y original procedimiento de cocción, que, a diferencia de todos los procesos de cocción con bisulfitos, se sirve únicamente del ácido sulfuroso libre, excluyendo por completo cualquier base. Con la palabra "proto-celulosa" - completamente nueva en la vastísima literatura de la celulosa, incluida la más reciente- el Inventor quiere denominar y definir el producto obtenido por él con el nuevo procedimiento, diferenciando dicho producto completamente, por sus características, de las "semicelulosas" normales.

2. Teoría del procedimiento.

La concepción del Inventor, base del nuevo procedimiento, puede ser resumida en los siguientes términos.

Cualquier experto del ramo conoce bien que la deslignificación

284513



nificación de las maderas en su cocción con bisulfitos, consiste esencialmente en la sulfonación de la lignina, es decir, en la transformación de la misma en un «ligno-sulfonato» soluble:



5

Tal transformación se inicia generalmente a partir de una temperatura mínima de 112-115° y, sin embargo, se podría también completar a esta misma temperatura cuando se diese larga duración, por ejemplo: de 18-24 horas y aun más, como ocurría, desde luego, en las típicas cocciones de Mitscherlich, las que, a la temperatura de 110°, podrían durar hasta 36 horas.

10

Si por el contrario, una vez conseguida la imbibición de las virutas con la lejía bisulfítica, la cocción se efectúa a temperatura bastante más alta, del orden de 140-150° o más, la deslignificación se verifica mucho más rápidamente cuanto más alta se mantenga la temperatura.

15

Reflexionando sobre este interesante particular de las cocciones bisulfíticas y además, teniendo presente que a temperatura moderada, partiendo la temperatura ordinaria, hasta un máximo de 110-112°, corresponde sin duda a los bisulfitos la estructura simétrica HO-SO-OMe, se debe deducir que el proceso de deslignificación está estrechamente unido a una transposición de los bisulfitos, que tienen estructura simétrica HO-SO-OMe, a la asimétrica H-SO₂OMe, la cual, desde luego, es la única capaz de transformar la lignina en ligno-sulfonato soluble.

20

25

284513

25



Puesto que la velocidad de semejante transposición, como la de cualquier otra reacción, está a su vez en la más estrecha dependencia con la temperatura, se comprende, sin más, que debe depender de la temperatura la velocidad con que transcurre la deslignificación.

Substancialmente los dos procesos de "transposición" y de "deslignificación" marchan paralelamente; cuanto más alta es la temperatura de cocción, tanto más rápida la sulfonación de la lignina; es decir, la deslignificación.

Pero, al considerar el complejo mecanismo de la deslignificación, no se debe olvidar que en las lejías bisulfíticas de cocción, siempre hay cantidad de ácido sulfuroso libre, que evidentemente desenvuelve también su acción propia, acción que no puede ser confundida con la sulfonación, pero debe referirse a su vez exclusivamente a los iones de hidrógeno; acción por tanto esencialmente catalítica, que, de la misma manera que lleva^a la sacarificación de las hemicelulosas de la madera, puede igualmente conducir a la solubilización de la lignina, en virtud de escisiones hidrolíticas, que tienen como consecuencia la demolición más o menos avanzada de la gran molécula de lignina nativa existente en la madera.

Según numerosas investigaciones y experiencias del In-ventor, por él mismo efectuadas con soluciones más o menos concentradas (4-6%) de anhídrido sulfuroso, con completa exclusión de cualquier base, la acción de este reactivo (resp. del ácido



284513

sulfuroso libre) hasta que no venga superada la temperatura de 108-110°, se limita exclusivamente a los hechos hidrolíticos arriba mencionados, lo que, como son debidos a los iones de hidrógeno del ácido sulfuroso libre, revisten el carácter de otras tantas acciones catalíticas, y por tanto, por tal hecho, ni implican el mínimo consumo de ácido.

Es precisamente en esto en lo que reside la originalidad del procedimiento ideado y llevado al justo punto por el Inventor. En efecto, se consiguen las deslignificaciones exactamente lo mismo en las cocciones con bisulfitos, que con el ácido sulfuroso; pero, sin embargo, con la notable y sustancial diferencia de importancia económica, de que el ácido sulfuroso y el aún anhídrido no estando en forma alguna comprometidos en reacciones de sulfonación, pueden ser recuperados prácticamente sin pérdidas, cuando al final de la cocción se reduce la presión en el hervidor con las normas oportunas para la recuperación cuantitativa del gas sulfuroso.

Por tanto, considerando lo que rinden las cocciones sulfurosas, y las consiguientes características de sus productos blancos y blanqueados, (como se expone más adelante) la cocción de las frondosas efectuada únicamente con anhídrido sulfuroso y con completa exclusión de bases, parece gozar de las siguientes notables ventajas técnicas y económicas:

1. Ninguna modificación en las instalaciones existentes para las usuales cocciones bisulfíticas, ni tampoco para la pre-

284513



paración con agua a 8-10°C de la lejía sulfurosa, aunque sean rea-
lizadas con los gases de tostación de piritas o de combustión de
azufre;

2. Cocción rápida de 8 horas, solamente comparable a
una moderna "quick-cook";

3. Ninguna incrustación en los hervidores;

4. Gran economía de vapor, especialmente con hervido-
res calorifugados;

5. Gran ahorro de anhídrido sulfuroso, por ser la re-
cuperación prácticamente total. Ningún consumo de bases;

6. Composición prácticamente invariable de la lejía
durante todo el tiempo de cocción;

7. Los consumos que pesan sobre el costo de producción
son únicamente los debidos al blanqueo de los productos brutos.
En este sentido tales productos son, sin más, comparables a las
celulosas para papel, puesto que, obtenidos de las respectivas
maderas con rendimientos entre 48-53%, consumen en el blanqueo
del 5 al 7% de cloro activo. Por lo tanto, el propio blanqueo,
incluso para altos grados de blancura (82-88° G.E.), no exige
ningún otro reactivo fuera del hipoclorito sódico y de la sosa,
es decir, no son necesarios otros reactivos tales como los peró-
xidos (de hidrógeno, de sodio), clorito de sodio, bióxido de
cloro, permanganato (potásico) que generalmente se usan por la
industria para conseguir esos elevados grados.

3. Aplicación práctica del procedimiento.

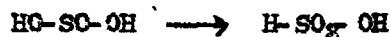


284513

Tal aplicación es de lo más simple, tanto para la preparación de la lejía, como, para la conducta de la cocción.

Las virutas, puesto que provienen de una cortadora de 6-12 cuchillos, y son oportunamente cribados por un "seleccionador" llegan a los hervidores de la manera normal, y en ellos se someten a una "vaporización" de breve duración (40-60'). Sigue inmediatamente la introducción de la lejía fría del título requerido, de anhídrido sulfuroso (generalmente 5-6%); después de lo cual principia la calefacción a vapor indirecto, actuando en seguida la bomba de circulación de la lejía.

La única regla de capital importancia a seguir en esto, y por la misma razón inderogable, consistirá en evitar cualquier recalentamiento y no superar nunca la temperatura "crítica" de cocción, que tendrá que mantenerse constante a 108-110°; dado que, como ocurre en el caso de las cocciones con bisulfitos, por encima de 110-112° el ácido sulfuroso libre tiende también a la "transposición" de la estructura simétrica a la asimétrica:



y aunque a la temperatura de 112° la transposición tenga un curso muy lento, sin embargo, en una calefacción que se prolonga más de 6 horas, ésta puede dar lugar a una cantidad no insignificante de ácido sulfuroso asimétrico, capaz de entrar en reacción de sulfonación con la lignina:



Esto lleva entonces consigo un doble inconveniente : por

284513



un lado, el ácido sulfuroso, en tal reacción se pierde sin remedio no siendo ya recuperable; y, por otro lado, -inconveniente más grave- el ácido ligno-sulfónico producido por él sin presencia alguna de una base capaz de neutralizarlo, queda sometido a una alteración más o menos profunda, que colorea de negro la celulosa.

El tratamiento de la masa cocida, no tiene nada de particular, efectuándose desde luego, como en las cocciones tradicionales; después de lo cual, una vez desgaseado el hervidor según las normas corrientes, se recupera la mayor parte del anhídrido sulfuroso.

La pasta descargada del hervidor se somete entonces a los tratamientos usuales de desfibración (en los abridores), refinó y depuración.

4. Rendimiento y características de los productos, brutos y blanqueados.

Ya se dijo que diferentes maderas de frondosas experimentadas por el Inventor (ailanto, eucalipto, haya, fresno, abedul y chopo) dan rendimientos de productos celulósicos que pueden, sin más, calcularse normales y comparables al rendimiento en celulosa bruta que se obtendría de las mismas maderas con las cocciones convencionales bisulfíticas. Los valores más bajos de tales rendimientos oscilan, desde luego, alrededor de una media de 49% (al seco absoluto de madera y de la celulosa), mientras que con la madera de chopo, notoriamente más pobre en lignina,



284513

y procedente de cultivos seleccionados, se tuvo un rendimiento máximo de producto bruto del 53%. Por lo tanto, si se comparan los respectivos rendimientos de productos blanqueados con alto grado de blancura (en ningún caso inferior a 80-82°G.E.), los resultados de las diferentes maderas tienden a nivelarse alrededor del 46-48% de madera al seco absoluto. En cuanto a las características y los rendimientos de los productos brutos y blanqueados, se puede igualmente afirmar, que también son normales e iguales.

A continuación damos, como ejemplo para todas, las características de las proto-celulosas brutas y blanqueadas obtenidas respectivamente, del fresno y del chopo:

	BRUTA		BLANQUEADA	
	Fresno	Chopo	Fresno	Chopo
Gramaje g.x mq	66,61	67,43	67,74	65,5
Espesor (mm.)	0,097	0,085	0,09	0,08
Refino (S.R.)	60	52	60	61
L. de rotura	4.110	4.807	4.566	5.243
Factor de desgarro	32,54	62,82	49,42	64,1
Factor de estallido	24,08	29,6	27,72	33,6
Plegado	78	750	120	1500
Blancura (G.E.)			88/76	89/82
Número K Mn 04	44	52		

La presente invención ha sido descrita en la forma preferida de ejecución; pero resulta claro, que pueden introducirse leves variantes sin salir por esta razón del ámbito de protección de la presente patente industrial.



- 10 -

284513

N O T A.-

La presente Patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

5 1.-Procedimiento para la fabricación de «proto-celulosa» de maderas de frondosas, por cocción con solución de anhídrido sulfuroso, caracterizado porque con una substancial diferencia respecto a cualquier otro procedimiento ácido de bisulfitos, la cocción se efectúa con completa exclusión de cualquier base.

10 2.-Procedimiento caracterizado en que, el simple hecho de cocción en completa ausencia de bases, no implica ni el menor consumo de anhídrido sulfuroso, ya que al final de la cocción se recupera en medida prácticamente cuantitativa, total.

15 3.-Procedimiento caracterizado en que la lignina de las fibras celulósicas se elimina en su mayor parte, no como ácido ligno-sulfónico, sino en forma de productos hidrolíticos solubles que no contienen azufre.

20 4.-Procedimiento caracterizado en que los residuos de lignina aun presente en las fibras celulósicas al final de la cocción, son del mismo orden que los contenidos en la celulosa bruta producida en las cocciones bisulfíticas normales, y pueden, por tanto, eliminarse por completo, mediante el blanqueo corriente a tres fases, que lleva fácilmente a altos grados de blancura, nunca inferiores a 90-92° G.F.

25 5.-Procedimiento para la fabricación de proto-celulosa de maderas de frondosas mediante simple cocción con solución de anhídrido sulfuroso.



- 11 -

284513

Según se describe y reivindica en la presente memoria
descriptiva.

Consta dicha memoria de once hojas foliadas y escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 ENE 1953

CARLOS ROEB