

Ch/.



## memoria descriptiva

# 3 02 259

CLASE DE  
REGISTRO

PATENTE DE INVENCION, por veinte años en España

NOMBRE Y  
NACIONA-  
LIDAD DEL  
SOLICITANTE

D. Francesco Carlo PALAZZO  
- súbdito italiano -

RESIDENCIA  
Y DOMICILIO

Florenzia (Italia)  
Vía Puccinotti, 83

OBJETO

" PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION ACOPLADA DE "PROTO-  
CELULOSA" Y CELULOSA CON MADERAS DE FRONDOSAS "

PRIORIDAD:

Solicitud patente italiana N° 26.974 del día 13 de Sep-  
tiembre de 1963.



302259

1

5

10

15

20

25

Desde que, con la llegada de la "semi-celulosa" o pasta semi-química, la industria mundial del papel, americana y europea, se enriqueció, casi inesperadamente, con una nueva, preciosa fuente de materias fibrosas aptas para la elaboración de los más distintos tipos de papel, la producción de la semi-celulosa, limitada, al nacer, a la "media pasta" extraída de la madera de castaño detanizada, ha efectuado, en los últimos decenios, apreciables adelantos, colocándose resueltamente, con ritmo siempre más acelerado, en el campo de las "frondosas para celolusa", y enfrentando con éxito la elaboración de semi-celulosa con distintas especies forestales, principalmente chopo y abedul, pero también áceres y haya.

Se comprende, pues, como el procedimiento americano original, surgido en 1925, tras las investigaciones experimentales del Forest Products Laboratory de Madison (Wis), haya sido objeto de reanudadas ingestigaciones experimentales con el doble intento de lograr ulteriores ventajas técnicas y económicas; mejorando, por un lado, la calidad de los productos, y, permitiendo, por otro, a los mismos, con reducido coste, de entrar en provechosa competencia con las mismas celulosas.

Con semejante finalidad, los caminos más idóneos no podían, evidentemente, estribar sino en el logro de rendimientos más altos o en el empleo de reactivos menos dispendiosos; o, en fin, en una acertada utilización de las sublejías de coacción. Sea en una como en otra de estas dos direcciones, no han faltado, en efecto, unos ensayos; pero, a pesar

302259



20

- 2 -

1  
de esto, el procedimiento original americano N.S.S.C., o sea,  
el proceso con sulfito néutro de sodio (Neutral Sulfit Semi  
Chemical) permanece aún a la cabeza de los muchos otros que  
5 le siguieron y que, de otro lado, representan otras tantas  
variaciones, más o menos leves, del mismo.

Un procedimiento todo "sui generis" que, por eso,  
no hay que confundir ni con el original proceso americano N.  
S.S.C., ni con los sucedáneos del mismo, florecidos en el cur-  
10 so de los últimos años en Europa, es aquel que viene puesto  
ahora en su punto por el invento en objeto, utilizando, como  
reactivo, sólo el anhídrido sulfuroso libre, y excluyendo, por  
ende, cualquier base.

Con este procedimiento, tal como viene descrito  
15 más adelante en sus detalles más sobresalientes, se logran, en  
efecto, completamente, las ventajas recién señaladas, relati-  
vas a la calidad superior del producto en comparación con las  
semi-celulosas brutas corrientes, y el coste de producción muy  
inferior a él de los productos elaborados en el clásico pro-  
20 ceso americano-sueco con sulfito néutro de sódio. Podemos fá-  
cilmente darnos cuenta de esto aún antes de entrar en los de-  
talles del procedimiento, es decir, considerando que las ven-  
tajas económicas resultan con mayor evidencia del simple hecho  
que la desincrustación de las fibras celulósicas se logra sin  
25 gasto alguno de base, y con un gasto muy limitado de anhídrido  
sulfuroso. En efecto, en las condiciones experimentales abajo  
descritas, buena parte de las poliosas de la madera viene sa-  
carificada por el catión hidrógeno del ácido sulfuroso libre



302259

1

- sin gasto alguno, pues, de reactivo- mientras una buena parte de la lignina de las fibras de celulosa viene eliminada, ella tambien, sin ningún consumo del ácido sulfuroso libre, puesto que éste, con su estructura simétrica HO-SO-OH, no trabaja en la formación del ácido ligno-sulfónico, sino que hidroliza la lignina por la sola acción catalítica del catión hidrógeno.

5

10

Y, por lo que se refiere a la superioridad del producto obtenido con este nuevo procedimiento catalítico, (producto que viene definido, aqui, "proto-celulosa", para mejor diferenciarlo de las comunes "semi-celulosas"), dicha superioridad resulta evidente en la planilla que sigue, de la que, en efecto, resulta que, por unas características cuyas y por el rendimiento mismo con el que se logra, la "proto-celulosa" conquista, en la jerarquía de los productos celulósicos industriales, una posición intermedia entre las varias "semi-celulosas" corrientes y las celulosas propiamente dichas.

15

20

	Semi-celulosas	"proto-celulosa"	Celulosas
	brutas de procedencia	de	brutas de
	varia	frondosas	frondosas
	RENDIMIENTOS: 70-76%	50-58%	54-48%

25

Nº de permanganato	60-70	32-40	8-12
Blanqueo:	Sólo a tres fases	En una sola fase, a dos estadios	En una sola fase.



302259

- 4 -

1  
5  
10  
15  
20

Una ulterior ventaja del procedimiento del invento, que no podrá no venir apreciada en sumo grado por una adelantada industria de la celulosa conexas con una industria del papel de notable capacidad, estriba, en fin, en el hecho que, según el nuevo procedimiento, la producción de la proto-celulosa puede, sea configurarse como fin a sí misma, sea acoplarse con la producción de una celulosa utilizable también al estado bruto para la fabricación del papel. Gracias al susodicho acoplo, una importante fábrica de papel, que venga instalada al lado de una fábrica de celulosa, podrá disponer de varios productos celulósicos aptos para una extensa gama de empastes para papel: desde una semi-celulosa bruta hasta la proto-celulosa y la celulosa, bruta y blanqueada, entremezclables entre ellas en las más distintas proporciones, para producir, así, los más distintos tipos de papel. Por lo tanto, de tal producción conjunta, de semi-celulosa, proto-celulosa y celulosa, aunque realizada con las mismas maderas y con los mismos reactivos, las industrias no podrán sino sacar un apreciable beneficio del importante lado de los costes de producción.

APLICACION PRACTICA DEL PROCEDIMIENTO PARA PROTO-

TO-CELULOSA.

Esta aplicación es de lo más simple. Sea en la preparación de las lejías, sea en la conducta de la cocción.

25

Las virutas, como proceden de una guillotina de cuchillos múltiples ( 8 o 12 cuchillos ), y oportunamente elegidos por una "seleccionadora" convergen de los silos en los hervidores con la carga normal y aquí vienen sometidos a una



302259

1

"vaporización" de breve duración (40-60').

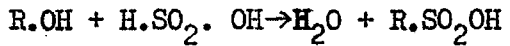
5

Sigue, inmediatamente, la introducción de la lejía fría, con el porcentaje deseado de anhídrido sulfuroso (generalmente un 4%), después de lo que se dá comienzo sin más al calentamiento con vapor indirecto, accionando en seguida la bomba para la circulación de la lejía.

10

La única norma a seguir en esto, inderogable porque importantísima, estribará en evitar el aunque sea más pequeño recalentamiento, sin sobrepasar nunca la temperatura crítica de "cocción" que tendrá que ser mantenida constante en los 105-106°. En efecto, por arriba de dicha temperatura, el ácido sulfuroso libre propende a transponerse de su estructura simétrica HO-SO-OH en la disimétrica H-SO<sub>2</sub>-OH, y aunque a la temperatura de 105-106° la transposición tenga un proceso muy lento, en un calentamiento de más de 4 horas, puede dar lugar a una cierta cantidad del ácido isómero disimétrico, capaz de empeñarse con la lignina en la conocida reacción de sulfonación:

20



y esto produce entonces dos inconvenientes:

25

de un lado, el ácido sulfuroso empeñado en dicha reacción, viene irrimediamente perdido, no siendo más recuperable, y, de otro lado, el ácido ligno-sulfónico, producido por el mismo, no estando presente base alguna capaz de neutralizarlo, es propenso a una alteración ("resinificación") más o menos profunda, que lleva al obscurecimiento, más acentuado o menos, del producto celulósico.

20



64

302259

- 6 -

1

Por lo que se refiere al tratamiento de la masa cocida, éste no tiene nada de particular, efectuándose como en las cocciones tradicionales, después de lo cual, abierto el respiradero del hervidor siguiendo las normas de las que se hablará en seguida, se habrá recobrado la mayor parte del anhídrido sulfuroso libre. El producto descargado del hervidor, viene sometido, en efecto, a los tratamientos que sirven, en los conocidos aparatos, para el esguince, el refinado y la epuración de la pasta (semi-química, o química).

5

10

#### RECUPERACION DEL ANHIDRIDO SULFUROSO.

15

20

Puesto que en el curso de la cocción sulfurosa, efectuada aunque sea a temperatura no superior a los  $106^{\circ}$ , se forman, entre los demás productos de escisión hidrolítica, unas substancias volátiles, tales como ácido fórmico, ácido acético, furfural, en el recobro del anhídrido sulfuroso, si éste quiere ser total, junto con el vapor de agua, destilan además aquellos productos (justamente volátiles a vapor de agua), contaminando, más o menos, el anhídrido mismo, motivo por el cual una determinación exacta del anhídrido sulfuroso en el destilado exigiría particulares reparos analíticos.

25

Por lo tanto, queriendo reducir lo más posible dicha contaminación, justamente con respecto al ulterior empleo del anhídrido sulfuroso de recobro, es conveniente, en base a los numerosos ensayos realizados, llevar a cabo una "destilación fraccionada", o sea, limitando el recobro al 70% del anhídrido empleado en la cocción y siguiendo la norma de echar el anhídrido sulfuroso del hervidor a temperatura no superior



20 OCT 21 1964

302259

- 7 -

1 a los 90-95<sup>o</sup>, mientras la mezcla del anhídrido sulfuroso a vapor de agua que del mismo se desarrolla, antes de enviarlo sobre el agua, se enfría a 60-70<sup>o</sup> en un aparato de reflujo muy sencillo, en manera de condensar la máxima parte de vapor de  
5 agua y de la acidez orgánica volátil, dejando pasar sólo el anhídrido sulfuroso, apenas húmedo.

APLICACION PRACTICA DEL PROCEDIMIENTO PARA CELULOSA.

10 Como ya se ha dicho, en el procedimiento según el invento, la producción de proto-celulosa puede ser fin a sí misma, pero puede también, a juicio del operador, acoplarse con la producción de celulosa. Pero, sea en uno que en otro caso, el anhídrido sulfuroso de recuperación viene ulteriormente uti-  
15 lizado, sea para otra cocción sulfurosa, después de haber convenientemente añadido otro reactivo (a la par, naturalmente, con la cantidad no recobrada), sea para una cocción bisulfitica, elaborando, así, con simultáneo añadido de otro anhídrido sulfuroso e hidrato sódico, unas lejías al bisulfito sódico,  
20 más o menos ácidas por anhídrido sulfuroso libre, aptas también para la elaboración de celulosas textiles.

RENDIMIENTOS Y CARACTERES DE LA PROTO-CELULOSA

25 En la planilla anterior se señala ya que los rendimientos de proto-celulosa (a 90/100) con distintas maderas de frondosas es, aproximadamente, del 50-58%, siendo, pués, más o menos igual al 46-50%, si se refiere a productos ánhidros de maderas al seco absoluto. Tales valores medios están, por ende, bastante cerca del valor medio (43-45%), de los rendimien-



20

302259

- 8 -

1  
  
  
5  
  
10  
  
15  
  
20  
  
25

tos de celulosa bruta ( al seco absoluto por madera anhidra ), como acostumbran a obtenerse de las mismas maderas en las cocciones convencionales a los bisulfitos. Por otro lado, hay que subrayar que, con el empleo del mismo reactivo, aunque sea a la misma concentración y a la misma temperatura, pueden lograrse, a juicio del operador, rendimientos y características distintas de los productos, simplemente haciendo variar la duración de las cocciones, desde un máximo de 5 horas, hasta un mínimo de 2 horas. En este último caso, por ej., rendimiento y caracteres del producto se identifican con aquellos de las semi-celulosas corrientes. Y esto resultará más claro aún de la consideración siguiente: como en todo proceso catalítico, el proceso de la reacción, así como está condicionado a una cierta temperatura, por la concentración hidrogeniónica, procede con una bien determinada velocidad, que, hasta, que no intervengan factores de molestia, se mantiene constante. Sin embargo es claro, que los resultados del proceso - por ej. de un proceso hidrolítico debido al catión hidrógeno - estarán en función del tiempo: cuanto más se prolonga la acción, tanto más avanzada estará la hidrólisis y, por ende, así mismo a una igual temperatura y a una inmutada concentración hidrogeniónica, serán de vez en vez más bajos, con el pasar del tiempo, los rendimientos de los productos celulósicos procedentes de la hidrólisis y por ende, distintos en sus caracteres.

De tal consideración resulta muy evidente la posibilidad de obtener una proto-celulosa, la cual, por su ren-



20

302259

1

dimiento de la madera, así como por sus caracteres, se acerque aún más a una celulosa bruta. Sólo que, un resultado semejante no podría lograrse apoyándose estrictamente en las condiciones del actual patente resultando claro que una cocción de más de cinco horas se expondría al ya señalado riesgo (pág.3) de dar lugar a la formación de ácido ligno-sulfónico libre, resinificable, causando, un ennegrecimiento, más o menos acentuado, del producto celulósico definitivo. Del lado técnico aparece sin embargo posible llegar, en el sentido deseado, a una especie de compromiso entre los distintos factores que condicionan rendimientos y caracteres del producto celulósico quedando así mismo entre los límites del provecho económico.

5

10

15

20

Sobre todas las proto-celulosas elaboradas con 5 distintas especies leñosas (ailanto, eucalipto, haya, fresno de olor, chopo) se han realizado, después buenas características, que hacen de ellas unos productos preciosos para emplearlos en las industrias papeleras. Sirván, como ej., los caracteres comprobados en las proto-celulosas de chopo y de eucalipto:

to:	Chopo	Eucalipto
Grado de refino S.R.	70°	73°
Longitud de rotura m.	6.526	4.500
Factor de estallido	44,5	19,8

25

Y, siempre relativamente a estos cotejos entre proto-celulosa y celulosa, no se puede sino subrayar el valor, ya citado, de los números de permanganato de las proto-celulosas, que, por sí solos, notifican un tal índice de blancura, por lo que el blanqueo puede efectuarse con hipocloritos (de



20

302259

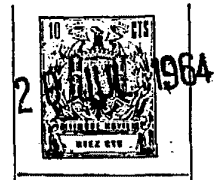
- 10 -

1  
calcio o de sodio) en una sola fase, en lugar que en tres fa-  
ses como viene requerido por todas las semicelulosas corrien-  
tes.

5  
De esto, por lo tanto, parece lícita la conclu-  
sión de que las "protro-celulosas" bien están en condiciones  
de entrar en provechosa competencia con la celulosa, no sólo  
del lado técnico, por las características del producto bruto  
y del producto blanqueado, sino también del lado económico,  
10 dado el muy modesto costo del producto y el módico que consien-  
te el obtener, en el blanqueo de una sola fase, un producto  
con buen grado de blanco equiparable también por los restan-  
tes caracteres a una buena celulosa blanqueada.

15  
Por fin, en relación con el coste de producción  
de la proto-celulosa bruta, no hay que omitir una ulterior ven-  
taja-técnica y económica - del nuevo procedimiento, que consis-  
te en la posibilidad, ofrecida por el mismo, de utilizar ul-  
teriormente la sub-lejía de la cocción sulfurosa. Mientras en  
el clásico proceso americano-sueco (N.S.S.C.), los reactivos  
20 utilizados (sulfito neutro de sodio y carbonato o bicarbonato  
de sodio) van generalmente perdidos, así como van perdidas las  
poliosas de la madera, en el procedimiento. Según el invento  
es posible, como ya se ha dicho, recobrar por lo menos un 70%  
del anhídrido sulfuroso empleado, y utilizar, además, para la  
25 producción de levaduras alimentales, los azúcares que se han  
originado en la hidrólisis (sulfurosa) de las poliosas.

Cuando se esté a la mira de tal utilización, pa-  
ra librar lo más posible dichos azúcares (prevalentemente per-



302259

1

tosos) de la degradación, será conveniente:

- 1) no sobrepasar en la cocción la temperatura de 105-106°;
- 2) no prolongar la cocción por más de 4-5 horas;
- 5 3) añadir a la lejía sulfurosa una mínima cantidad de carbonato de calcio, así de que haya en la misma alrededor de 0,25% de CaO (igual a 0,45% de CaCO<sub>3</sub>).

Según los ensayos efectuados, este pequeño añadido es suficiente en efecto para preservar de la degradación los azúcares procedentes de la hidrólisis de las poliosas, mientras es insignificante la entidad del gasto que, efectivamente, gravaría sobre el coste de la producción de 100 Kg. por muy poco dinero cual puede ser el importe de 3 Kg. de piedra calcárea.

15

RENDIMIENTO Y CARACTERES DE LA CELULOSA.

En el susodicho acoplamiento, la celulosa procede de una cocción de 4 horas a 140-145° con una lejía de bisulfito de sodio que, con respecto a la madera, contiene el 14% de bisulfito sódico y el 5% de anhídrido sulfuroso libre, Esta lejía viene realizada utilizando el anhídrido sulfuroso de recobro, y añadiendo a la misma las cantidades de otro anhídrido y de hidrato sódico que se requieren estequiométricamente para lograr la composición recién señalada.

25

Las celulosas brutas de chopo y de eucalipto, logradas, respectivamente, con la susodicha cocción, poseen las siguientes características:



302259

1

5

10

	Chopo	Eucalipto
Rendimiento de celulosa 90/100	51-52	46-47
Gramaje	80	80
Espesor	0,13	0,13
°S.R.	15	51
Longitud de rotura	4630	3595
Factor de estallido	--	15,1
Factor de desgarro	--	31,5
°G.E.	60	43, 81-82 sobre la blanqueada
Num. de permanganato	20	10,6

15

El presente invento ha sido descrito en una preferente manera de ejecución, pero queda entendido que leves variantes ejecutivas podrán ser aportadas en práctica sin, por eso, salir del ámbito de protección del presente registro.

REIVINDICACIONES.

20

25

1) "Procedimiento para la producción acoplada de proto-celulosa y celulosa con maderas de frondosas", caracterizado por el hecho que la producción de proto-celulosa se realiza por cocción de las virutas, previamente vaporizadas, con una solución de anhídrido sulfuroso centeniendo un 3-4% de ácido sulfuroso libre (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), efectuando la cocción misma a 105-106°, por la duración máxima de 5 horas.

2) Procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado por el hecho que, terminando ya la cocción, se abre con precaución el respiradero del hervidor, al fin de recobrar



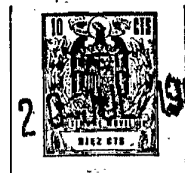
302259

1  
alrededor de un 70% del anhídrido sulfuroso empleado, mante-  
niendo en el hervidor la temperatura máxima de 95°, y enfrian-  
do a 60-70° los vapores de agua y de anhídrido sulfuroso que  
5 se libran del hervidor, en manera de condensar la máxima par-  
te del vapor de agua y de la acidez orgánica volátil, dejando  
pasar sólo el anhídrido sulfuroso, apenas húmedo.

3) Procedimiento según reivindicaciones ante-  
riores, caracterizado por el hecho que del anhídrido sulfuro-  
so de recuperación se puede preparar, con simultáneo añadido  
10 de anhídrido sulfuroso y de hidrato sódico, una lejía idónea  
para la sucesiva cocción bisulfítica de otra madera.

4) Procedimiento, según reivindicaciones ante-  
riores, caracterizado por el hecho que del líquido procedente  
15 de la cocción sulfurosa, una vez recobrado el 70% del anhídri-  
do sulfuroso empleado, se elimina completamente el anhídrido  
sulfuroso residual antes de desocupar el hervidor; y mientras  
el producto de la cocción, separado de la sub-lejía, viene so-  
metido a los varios tratamientos mecánicos con el fin de hacer  
20 del mismo una pasta bien depurada, la sub-lejía de cocción,  
que contiene los azúcares producidos en el curso de la hidró-  
lisis sulfurosa, viene unida a oportunas substancias minera-  
les (sulfato amónico, fosfato sódico) y asignada ulteriormen-  
te, según procedimientos ya conocidos para los pentosos, a la  
25 producción de levaduras alimenticias.

5) Procedimiento, según reivindicaciones ante-  
riores, caracterizado por el hecho que, a los fines de la pro-



1964

302259

1

ducción de celulosa, susceptible de ennoblecimiento, se utiliza el anhídrido sulfuroso de recuperación procedente de la cocción por proto-celulosa, y del mismo, agregado otro anhídrido sulfuroso e hidrato sódico, se elabora una lejía bisulfítica, que, en relación a la madera de cocer, contiene el 14% de bisulfito sódico y el 5% de anhídrido sulfuroso libre.

5

6) Procedimiento para la producción acoplada de "proto-celulosa" y celulosa con maderas de frondosas,

10

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15

Madrid, 20 JUL. 1964

CARLOS ROEB  
P. P.

20

25