

13 N



3233/72

420507

F. C. 12-2-76

420507

CIA: D21C

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

A favor de A. AHLSTRÖM OSAKEYHTIÖ, sociedad mercantil
 finesa, domiciliada en NOORMARKKU (Finlandia). - - - -
 por: "PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR UN MATERIAL DE FIBRA
 CON HIDRATOS DE CARBONO EN UN TRATAMIENTO OXIDANTE
 ALCALINO". - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente patente se refiere a un procedimiento
 para estabilizar un material que contiene carbohidratos,
 especialmente la pulpa de madera, en un tratamiento oxidante
 5 alcalino.

En general el empleo de oxígeno en el blanqueado
 de la celulosa y en los procesos de deslignificación ha sido
 objeto de creciente interés en todo el mundo en los últimos
 años. El blanqueado oxígeno-alcalinos tiene grandes ventajas

420507

- 2 -

44200550057



comparado con los procedimientos convencionales que utilizan
clorados, especialmente porque es más fácil prevenir la
contaminación ambiental provocada por el material orgánico
disuelto. Actualmente una gran parte de la carga de agua
5 residual de las fábricas que producen celulosa blanqueada
está relacionada con el blanqueado, porque generalmente el
material orgánico presente en los líquidos residuales y que
entre otras cosas contiene lignina clorada no puede ser
eliminado de una forma económica. Pero, el líquido residual
10 del blanqueado oxígeno-alcalinos puede ser concentrado y
quemado mediante métodos convencionales, recuperándose y
volviéndose a utilizar los agentes químicos (alcalinos)
restantes.

A finales de los años 1960 ha tenido lugar un
15 importante progreso en la tecnología del blanqueado oxígeno-
-alcalinos después de haber observado como las sales de
magnesio impedían la despolimerización oxidante alcalina
de los carbohidratos. Añadido por ejemplo el carbonato de
magnesio a la pulpa de madera después de la digestión,
20 puede tratarse la pulpa con oxígeno y alcalinos sin que se
despolimerice demasiado la celulosa, en este tratamiento y
por lo tanto sin perjudicar demasiado las propiedades
mecánicas de la fibra obtenida. Más tarde se anunció como
ventajosa la adición de magnesio en forma de sales que forman
25 complejos con el magnesio.

A pesar de que el empleo de las sales de magnesio
ha tenido un efecto notable en el desarrollo del procedi-
miento de blanqueado oxígeno-alcalinos hacia la fase de
realización tecnológica, aún no es posible utilizar solamente
30 oxígeno en el blanqueado si se trata de pulpa de papel

420507

- 3 -

4205007



enteramente blanqueada. Si la deslignificación con oxígeno
va demasiado lejos, las propiedades mecánicas de la fibra
disminuyen notablemente aún cuando se empleen las sales
de magnesio citadas anteriormente en el blanqueado como
5 inhibidoras. Según la tecnología actual posiblemente pueda
eliminarse la mitad de la lignina con oxígeno si se trata
de una pulpa química normal de sulfato. A fin de conseguir
una deslignificación completa, pueden utilizarse otros
agentes químicos de blanqueado, generalmente el cloro y
10 los oxidantes basados en el mismo. Es lógico que las ventaj
as del blanqueado oxígeno-alcálinos sean más evidentes si
se puede evitar cada vez más eficazmente la despolimerización
de los carbohidratos, en cuyo caso podría reducirse o incluso
eliminarse el empleo del cloro y de los clorados.

15 Sobre cuanto se ha dicho, iniciamos experimentos
sistemáticos con el propósito de encontrar nuevos agentes
capaces de trabajar como inhibidores con la máxima eficacia
posible en el blanqueado oxígeno-alcálinos. Las sales de
uranio y cerio y la plata resultaron ser muy eficaces de
20 entre unos veinte compuestos orgánicos que se probaron, pero
su aplicación práctica naturalmente no es factible por su
elevado precio. Sin embargo, los experimentos con estos
materiales aclararon la naturaleza del mecanismo de la
despolimerización de los carbohidratos, concentrándose luego
25 las nuevas investigaciones en los compuestos orgánicos de
determinado tipo. Como resultado de estos prolongados
trabajos, se observó que ciertas aminas tenían la capacidad
de proteger a los carbohidratos contra la despolimerización
oxidante alcalina. Es característico de la invención el que
30 el agente empleado para proteger a los hidratos de carbono

420507

-4-

420505



en dicho tipo de procedimiento sea la trietanolamina (TEA).
Para la máxima eficacia, es preferible utilizar la trietanolamina junto con las sales de magnesio. El carbonato de magnesio, el sulfato de magnesio y los ácidos orgánicos
5 que forman complejos con el magnesio son sales de magnesio que pueden utilizarse. Es preferible que la trietanolamina se emplee en un contenido del 0.01-3% y las sales de magnesio en 0.01-1% del peso en seco del material a tratar. El procedimiento puede realizarse ventajosamente a una temperatura
10 de 80-130°C, siendo la concentración de alcalinos como máximo 10% NaOH calculada a base del peso en seco del material a tratar, la concentración de la pulpa 15-35% y la sobrepresión del oxígeno como mínimo 1 kp/cm² al comienzo del tratamiento.

15 Por supuesto, el efecto de la TEA se debe parcialmente a que puede unir los metales pesados contenidos en la pulpa y por tanto reducir o impedir las reacciones radicales que tienen lugar bajo la influencia de estos metales. Otros experimentos demostraron que en soluciones alcalinas concentradas, la TEA también es capaz de unir considerables cantidades de hierro, generalmente presente en la pulpa como
20 impureza, incluso después de un lavado muy intenso. La TEA demostró ser un inhibidor aproximadamente igual de eficaz que el magnesio. Como ventaja adicional se observó que el
25 grado de blancura de la pulpa blanqueada mejoraba con la adición de la TEA. Además, pudo verse como la adición de la TEA junto con las sales de magnesio ofrecía un efecto todavía mejor que con el solo empleo de las sales de magnesio. Puesto que la TEA es un compuesto soluble, su
30 empleo parece ser evidentemente ventajoso en vista de sus

420507

- 5 # 420505¹³



aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, en relación con la evaporación y quemado de los líquidos residuales el magnesio puede ocasionar problemas por medio de la precipitación, mientras que la TEA no los incluye. Además, siendo que la TEA es un agente químico comercial económico ampliamente utilizado, su empleo parece procurar varias nuevas posibilidades. A continuación vamos a describir con más detalles el efecto de la TEA en el blanqueado oxígeno-alcalinos con los siguientes ejemplos.

10 Ejemplo 1

En el experimento se utilizó una pulpa sulfato no blanqueada de pino con un número kappa (SCAN CL:59) de 28.3 y un contenido de lignina, medido espectrofotométricamente, de 3.71%. Antes del tratamiento oxígeno-alcalinos se lavó la pulpa con ácido clorhídrico diluido y después con agua. El tratamiento oxígeno-alcalinos fué realizado en un calderín de presión de 1/2 litro (10 g. en peso absoluto de pulpa seca) revestido de teflón, siendo éstas las condiciones: concentración de la pulpa 25%, dosis de alcalino 4.8% NaOH/peso absoluto de pulpa seca, presión inicial del oxígeno 6 kp/cm², duración total del tratamiento 1 hora y temperatura máxima 120°C.

Los aditivos utilizados como inhibidores (TEA y sales de magnesio) se mezclaron al líquido alcalino y después se añadió la muestra de pulpa. Terminada la homogeneización, se retiró el exceso de líquido de la pulpa, filtrando y comprimiendo para que el contenido de materia seca de la pulpa fuera el 25%.

El calentamiento tuvo lugar colocando el calderín de presión en un baño de polietilenglicol. Terminado el

420507

- 6 - 420505



blanqueado, el calderín fué enfriado y abierto y la pulpa lavada con cuidado, separada a mano y secada al aire.

El rendimiento fué determinado secando la muestra de la pulpa en una cámara térmica ($103 \pm 2^\circ\text{C}$). Además se midió su viscosidad (en solución Cadoxen (Das Papier 15 (1961)6) y se calcularon los respectivos valores DP con los valores de viscosidad (Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. (Desarrollo diseño procedimiento químico, técnico, industrial) 2 (1963)57). Se obtuvo el contenido de lignina mediante espectrofotometría (Svensk Papperstidn. 69 (1966)469).

En la tabla 1 podemos ver algunos resultados típicos de estos experimentos.

TABLA 1. Efecto de la TEA en la estabilidad de la pulpa en el tratamiento oxígeno-alcalinos.

Aditivo	% dosis de la pulpa	Rendimiento del blanqueado %	Contenido de lignina %	Viscosidad Marginal dl/g.	DP _v
-	-	89.2	0.58	2.69	620
TEA	0.03	90.0	0.51	3.22	740
TEA	0.15	90.8	0.51	3.90	900
TEA	0.9	92.3	0.50	4.98	1150
MgSO ₄	0.6	92.4	0.51	5.02	1150
MgCO ₃	1.0	92.8	0.58	5.09	1170
TEA	0.9	93.3	0.49	5.44	1250
x MgSO ₄	0.6				
Pulpa inicial (no blanqueada)	-	-	3.71	7.28	1670

25 x Añadidos conjuntamente

420507 - 7 - 420507



Como puede verse en estos resultados, la pulpa original se despolimeriza en gran parte con el tratamiento oxído-alkalino, que en este caso ha ido tan lejos como para eliminar el 85-90% de la lignina contenida en la pulpa.

5 Las pérdidas de rendimiento son de un 10% sin los aditivos, lo que significa haberse eliminado con el procedimiento de blanqueado más del 6% del material de hidratos de carbono contenido en la pulpa. Además, con los valores de viscosidad y DP puede saberse si los carbohidratos restantes de la

10 pulpa han sido en gran parte despolimerizados.

Incluso en pequeñas dosis, la TEA añadida tiene un efecto protector sobre los carbohidratos. Al aumentar la dosis a cerca del 1% del peso en seco de la pulpa, se obtiene aproximadamente el mismo efecto que al añadir una

15 cantidad respectiva de $MgCO_3$. Desde el punto de vista práctico es particularmente interesante y valioso que el efecto de la TEA sea sinérgico al ser empleado junto con las sales de magnesio. Así pues, la TEA y el $MgSO_4$ conjuntamente estabilizan a la celulosa mucho más eficazmente que

20 las sales de magnesio solas. De los cuarenta aditivos probados, la TEA resultó ser el mejor, y dicha combinación junto con las sales de magnesio es evidentemente el mejor de los sistemas de estabilización conocidos actualmente en el blanqueado oxígeno-alkalinos. Vale la pena mencionar también

25 que la TEA no complica la deslignificación como hacen otros de los aditivos probados, sino más bien la deslignificación se mejora.

Ejemplo 2

Al investigar el efecto de una adición de TEA en

30 las propiedades tecnológicas del papel en la pulpa, se

420507

- 8 -

420507

13



llevaron a cabo otros tratamientos oxígeno-alcalinos con cantidades de pulpa mayores en otro aparato. En estos ensayos se utilizaron las condiciones siguientes: concentración de la pulpa 25-22%, dosis alcalinos 3% NaOH/peso absoluto de pulpa seca, presión inicial oxígeno 6 kp/cm²,
5 duración total del blanqueado 1 hora y temperatura 90-98°C.

A fin de impedir que el magnesio se precipite en el alcalino, se añadió en forma de gluconato. Se procuró quedara absorbida en la pulpa (200 g calculada como material
10 seco en peso absoluto) una solución de hidróxido sódico de concentración adecuada conteniendo el aditivo. La pulpa fué transferida a una cesta perforada, colocada después en una caldera de fase-vapor. El calentamiento inicial a unos 100°C tuvo lugar con vapor directo durante cerca de un
15 minuto, durante el cual disminuyó la concentración de la pulpa del 25% al 22% debido a la condensación del vapor. El aire y el vapor de agua presentes en la caldera fueron sustituidos por el oxígeno, después se controló la presión del oxígeno (6 kp/cm²). Después del blanqueado, se disolvió
20 la pulpa en agua, dispersándola en un dispersador Wennberg, para lavarla luego en una centrífuga y homogeneizarla.

Se determinó el rendimiento de la pulpa como en el Ejemplo 1, pero la viscosidad se midió en una solución Cuen (SCAN-C15:62). Las propiedades tecnológicas del papel
25 en la pulpa fueron determinadas después de molido (molino PFI).

En las tablas 3 y 4 se representan los resultados de estos ensayos. En la primera tabla podemos observar como la adición de Mg y de la TEA tienen un efecto considerable
30 incluso a pesar de que no pudo eliminarse completamente la

420507 - 9 - 420507



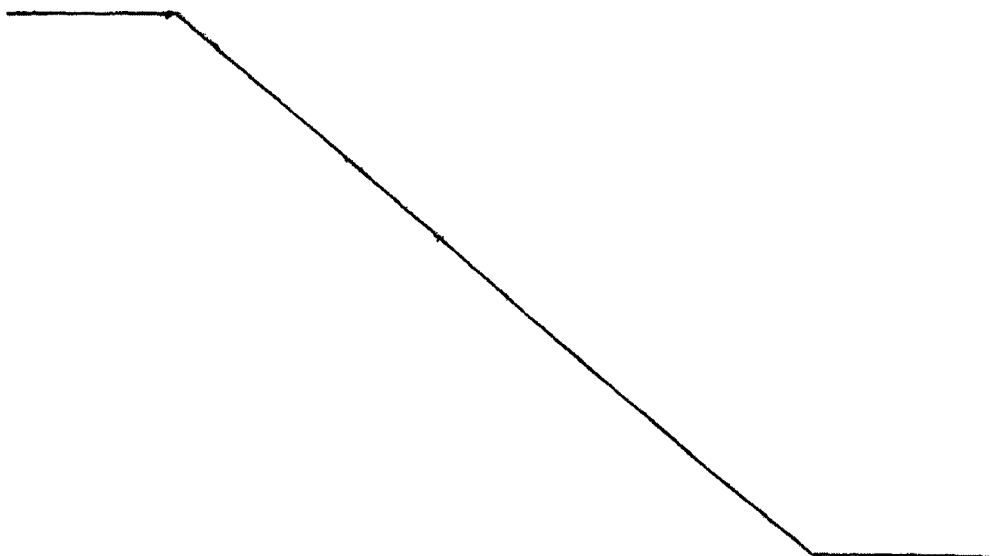
despolimerización de la pulpa. La adición de la TEA mejoró incluso el grado de blancura de la pulpa.

Tabla 2. Efecto de la TEA en las propiedades químicas y grado de blancura de la pulpa tratada oxígeno-alcalinos.

5	Rendimien- to del blanqueado %	Número Kappa	Viscosidad marginal (SCAN cm ³ /g)	DP _v	Grado de blancura de la pul- pa (SCAN)%
	-	29.1	880	1512	32.0
	94.7	10.6	480	901	45.3
	95.8	11.2	760	1376	44.0
	94.7	10.0	660	1180	47.7

10 ^x3.5 % gluconato Mg/peso absoluto de pulpa seca

^{xx}0.9 % TEA/peso absoluto de pulpa seca



420507

- 10 -

420507



Tabla 3. Efecto de la TEA en las propiedades tecnológicas del papel en la pulpa tratada oxígeno-alcálinos (molido PFI).

	Resistencia a la tracción m	Resistencia al estallido m ²	Resistencia al desgarramiento m ²	Resistencia al doblado	
<u>Pulpa inicial</u>					
	20°SR	6900	60.0	2.75	3000
5	30°SR	8700	74.0	2.35	4850
	50°SR	9600	81.0	2.15	7350
<u>Pulpa A (sin aditivos)</u>					
	20°SR	6550	54.0	2.10	1350
	30°SR	7650	64.0	1.80	2800
10	50°SR	8400	68.0	1.60	4050
<u>Pulpa B^x (adición Mg)</u>					
	20°SR	7200	63.0	2.80	2100
	30°SR	9000	81.0	2.20	3400
	50°SR	10050	87.0	2.05	6400
15	<u>Pulpa C^{xx} (adición TEA)</u>				
	20°SR	7100	60.5	2.65	2150
	30°SR	8850	76.5	2.25	4750
	50°SR	9900	82.0	1.95	6200

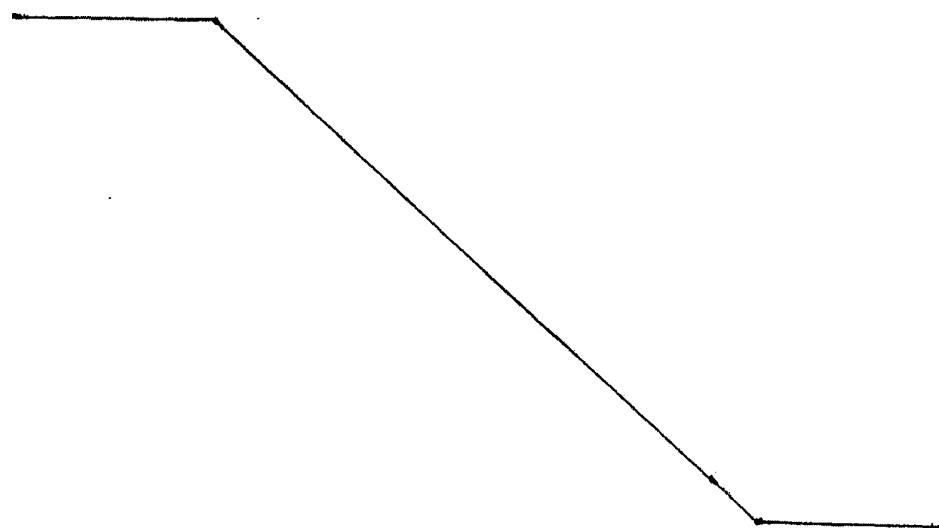
^x3.5 % gluconato Mg/peso absoluto de pulpa seca

20 ^{xx}0.9 % TEA/peso absoluto de pulpa seca



Al observar las propiedades tecnológicas del papel en la pulpa (tabla 3) se aprecia que las propiedades de resistencia, especialmente la resistencia al doblado, se debilitan notablemente si el blanqueado se lleva a cabo sin aditivo alguno. El efecto de la adición de la TEA es aproximadamente el mismo que el del gluconato de Mg y con la excepción de la resistencia al doblado, las propiedades de resistencia de la pulpa se conservan bien en el proceso de blanqueo.

Según la presente invención, la TEA ha resultado ser con mucho la mejor entre el gran número de aditivos ensayados, excepto las sales de magnesio, cuyo efecto era conocido de antemano. La tabla 4 ofrece a efectos comparativos los efectos de ciertos otros agentes, de los cuales la DTPA, la HEDTA, el ácido 8-hidroxiquinolina-5-sulfónico y 2.3-dimercaptopropanol nunca fueron ensayados, mientras los efectos del ácido glucónico, la NTA y la EDTA ya eran conocidos anteriormente (Svensk Papperstidn. 74 (1971)757). Como puede verse, todos estos agentes tienen un efecto estabilizante, pero no tan concentrado como la TEA.



420507

- 12

420507³

Tabla 4. Efectos de ciertos aditivos orgánicos en la estabilidad de la pulpa en el tratamiento oxígeno-alcalinos^x

Aditivo	Rendimiento del blanqueado %	Contenido lignina %	Viscosidad marginal dl/g	DP _v
DTPA	90.2	0.64	3.16	730
5 HEDTA	89.8	0.62	3.16	730
Acido 8-hidroxi-quinolina-5-sulfónico	90.6	0.56	3.14	720
Acido glucónico	89.9	0.55	3.07	710
2.3 dimercapto-propanol	90.1	0.59	2.98	690
EDTA	91.0	0.66	2.78	640

10 ^xLas condiciones de blanqueado y pulpa utilizada son las mismas que en el ejemplo 1.

La presente patente que se refiere al empleo de la trietanolamina como inhibidora del blanqueado oxígeno-alcalinos, tiene un significado especial cuando se trata de deslignificar las pulpas químicas al mínimo posible de contenido de lignina. Aún cuando los ensayos citados fueran realizados con una pulpa química sulfato de pino, es evidente que la invención puede aplicarse igualmente a las pulpas de madera percederas y a las pulpas de sulfito así como en general a los materiales de fibra conteniendo hidratos de carbono, cuando la finalidad sea deslignificarlos por medio de un tratamiento oxidante alcalino o blanquear el material sin debilitar las propiedades de la fibra demasiado. El efecto mejorado del inhibidor TEA en el grado de blancura de la pulpa es particularmente de la mayor importancia, entre otras cosas, en la fabricación de

15

20

25

420507

420507¹³ NOV



pulpas semiblanqueadas o al combinar el blanqueado de oxígeno con el blanqueado con peróxido.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran sólo en detalle de la indicada únicamente a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse este procedimiento con los medios, componentes y accesorios más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las siguientes reivindicaciones.

A todos los efectos pertinentes se hace constar con la presente solicitud de patente de invención que se invoca la prioridad de 16 de Noviembre de 1972, correspondiente a la patente finesa 3233/72.

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

1.- Procedimiento para estabilizar un material de fibra con hidratos de carbono en un tratamiento oxidante alcalino, caracterizado esencialmente porque se realiza a una temperatura de 80-130°C, siendo la concentración alcalina como máximo 10% NaOH calculada por el peso en seco del material a tratar, y empleando trietanolamina como agente protector de los carbohidratos.

2.- Procedimiento, según la anterior reivindicación, caracterizado porque al comienzo la concentración de la pulpa a tratar es 15-35% y la presión del oxígeno como mínimo 1 kp/cm².

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1

420507

- 14 -

420507

13

NOV



5 y 2, caracterizado porque para una mejor eficacia la
trietanolamina se utilizará junto con sales o compuestos
de magnesio, en la proporción del 0.01-3% la primera y del
0.01-1% los segundos, con respecto del peso en seco del
material a tratar.

4.- "PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR UN MATERIAL
DE FIBRA CON HIDRATOS DE CARBONO EN UN TRATAMIENTO OXIDANTE
ALCALINO".

10 Consta la presente memoria descriptiva de
catorce hojas mecanografiadas, foliadas, numeradas y escritas
por una sola cara.

Madrid, a 13 de Noviembre de 1.973

A. AHLSTRÖM OSAKEYHTIÖ

P. A.