

430977

26 NOV. 1974

P.- 58.733

File 30826/

37600

OI-606

Int. D 21c

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de OWENS-ILLINOIS, INC.

entidad norteamericana

establecida en Toledo, Ohio, Estados Unidos de  
América.

por: "UN PROCEDIMIENTO CICLICO MEJORADO DE TRANS-  
FORMACION EN PASTA DE PAPEL Y RECUPERACION  
DE PRODUCTOS QUIMICOS PARA PRODUCIR PASTA  
DE PAPEL A PARTIR DE MATERIALES LIGNOCELULO-  
SICOS".

(Clase Internacional D21c)

22.11.74

Ciertos aditivos tales como carbonato de potasio y bórax o mezclas de los mismos pueden añadirse a la masa fundida producida por transformación en pasta de papel de la madera con una lejía de base sódica que contiene compuestos tales como carbonato de sodio e hidróxido de sodio para rebajar el punto de fusión y hacer la masa fundida más blanda y más fluida de tal manera que cuando ésta entra en el depósito de disolución quedan sustancialmente eliminadas las explosiones violentas. Estos aditivos no interfieren con la producción de la pasta de papel, y la rigidez del papel no se ve afectada por su empleo.

La masa fundida derretida y el agua constituyen una combinación peligrosa de compuestos que están presentes en grandes cantidades en una fábrica de transformación en pasta de papel de la madera. Cuando tal masa fundida se mezcla con agua de una manera no controlada, pueden producirse explosiones violentas. Estas explosiones pueden tener lugar en el hogar de recuperación cuando se rompe un tubo de la caldera y entra en contacto el agua con la masa fundida derretida en el fondo del hogar. Las explosiones en el tanque de disolución se producen cuando la masa fundida derretida se pone en contacto con el agua o con la lejía verde en dicho depósito de disolución. Ambos tipos de explosiones son extremadamen-

5 te peligrosas y han representado una inquietud conti-  
nua para la industria del papel desde hace muchos años.  
Las explosiones en el depósito de disolución, aun cuan-  
do quizás no constituyan una amenaza tan grave para el  
cierre de una fábrica de papel como una explosión de  
una caldera, sin embargo constituye una amenaza siem-  
pre presente para la seguridad del personal de opera-  
ción, y han obligado al cese de las operaciones en fá-  
bricas de papel en el pasado. Es precisamente la pre-  
vención y la represión de las explosiones en el depó-  
sito de disolución la finalidad fundamental de la pre-  
sente invención.

10  
15  
20  
25 Es sabido en la técnica que la temperatu-  
ra y la composición de la lejía de disolución en una  
operación directa de transformación en pasta de papel  
a la sosa influyen en la severidad de la reacción en-  
tre la masa fundida y el agua en el sentido de que una  
temperatura más alta da como resultado una menor vio-  
lencia del enfriamiento brusco tal como se consigue  
con el empleo de agua pura en comparación con la le-  
jía de transformación en pasta de papel que contiene  
sales disueltas. Se estableció que la adición de más  
de 5% de NaCl o 10% de NaOH a la masa fundida producía  
normalmente explosiones, mientras que el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  puro  
no era explosivo. Así pues, se encontró que el estado

22.11.74

físico de la masa fundida era importante, y la técnica anterior sugirió la desintegración de la corriente de masa fundida derretida con chorros de agua antes de su entrada en el depósito de disolución.

5                   . La importancia de las características físicas de la masa fundida y en especial el tamaño de las partículas de la masa fundida derretida bajo la superficie de la lejía, se reconoció en la técnica anterior. Se llegó a la conclusión de que, si la masa fundida derretida está presente en la forma de pequeñas  
10                   esferas, no explota cuando se enfría bruscamente con agua. En cambio, si la masa fundida no está fluyendo del hogar en una corriente continua, el dispositivo de desintegración usual es inadecuado para evitar las explosiones del depósito de disolución que se producen cuando  
15                   un glóbulo fundido cae desde la boca de descarga del hogar al depósito. La prevención de la congelación de la masa fundida y el mantenimiento de un flujo uniforme de masa fundida derretida por medios distintos de  
20                   los físicos, constituyen el objeto principal de esta invención.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

25                   En sus aspectos más amplios, la presente invención implica la adición de un compuesto de metal alcalino, preferiblemente hidróxidos, carbonatos y bo-

ratos de metal alcalino o mezclas de los mismos (dis-  
tintos de carbonato de sodio) a una masa fundida de  
base sódica producida a partir de un procedimiento  
de transformación en pasta de papel de la madera en  
5 una cantidad suficiente para rebajar el punto de fu-  
sión de la masa fundida original a fin de mejorar la  
fluidez de la masa fundida derretida y evitar la obs-  
trucción de la boca de descarga de la masa fundida  
así como las explosiones en el depósito de disolución.  
10 Además de ello, la masa fundida es más blanda y se  
puede desprender con mayor facilidad de la boca de  
descarga si se producen solidificaciones. De un modo  
más específico, esta invención se refiere a medios  
químicos para mejorar las propiedades de la masa fun-  
15 dida de carbonato de sodio producida a partir de un  
procedimiento de transformación en pasta de papel de  
la madera sin azufre, tal como uno que utiliza carbo-  
nato de sodio e hidróxido de sodio como lejía de coc-  
ción. Las masas fundidas de carbonato de sodio, en  
20 particular, requieren temperaturas más altas para evi-  
tar que las mismas se solidifiquen en el hogar, en  
comparación con las masas fundidas que contienen azu-  
fre producidas por los procedimientos semiquímicos de  
la pasta kraft o del sulfito neutro.

25

22.11.74

### DESCRIPCION GENERAL DE LA INVENCION

El descenso del punto de fusión de un compuesto puro por la adición de un segundo componente es un hecho científico bien conocido. Sin embargo, en la adición de productos químicos a una masa fundida producida en un procedimiento de transformación en pasta de papel de la madera está implicado algo más que la sola disminución del punto de fusión. Por ejemplo, cualquier producto químico que se añada tiene que ser no explosivo, no corrosivo, soluble en agua, económico, recuperable y, sobre todo, compatible con los restantes constituyentes de la lejía de transformación en pasta de papel y no perjudicial para las propiedades de la pasta de papel. Se ha encontrado ahora que solamente un número limitado de compuestos cumplen los requisitos deseados. Estos compuestos incluyen carbonato de litio, hidróxido de litio, carbonato de potasio, hidróxido de potasio, borato de potasio, borato de sodio y borato de litio. De éstos, los compuestos preferidos son carbonato de potasio, hidróxido de potasio y borato de sodio.

Los productos químicos empleados para rebajar el punto de fusión de la masa fundida se utilizan en diversas concentraciones. Por lo general, puede utilizarse cualquier compuesto que contenga potasio, y

22.11.74

preferiblemente compuestos no tóxicos. Así, se utilizan los hidróxidos de metal alcalino y los carbonatos de metal alcalino en concentraciones que van desde 1 a 80 por ciento en moles basadas en  $\text{Na}_2\text{O}$ , pero el efecto máximo de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  se consigue a una concentración aproximada de 40% en moles que rebaja el punto de fusión de la masa fundida de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aproximadamente en  $156^\circ\text{C}$ , comparado con el punto de fusión de  $867,2^\circ\text{C}$  para la masa fundida con 100% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Como KOH es muy similar a NaOH, aquélla se convierte en  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en el procedimiento de recuperación y es efectiva a las mismas concentraciones. El bórax, por otra parte, puede utilizarse en concentraciones más bajas, del orden de 2 a 10 por ciento en moles basadas en  $\text{Na}_2\text{O}$ . Así, 10% en moles de bórax rebaja el punto de fusión de la masa fundida con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  puro aproximadamente en  $278^\circ\text{C}$  hasta  $589,4^\circ\text{C}$ . En estas concentraciones, se optimiza la fluidez de la masa fundida, al mismo tiempo que se reducen al mínimo las obstrucciones de la boca de descarga de la masa fundida y las explosiones en el depósito de disolución.

Los productos químicos empleados en el presente método de mejora de las propiedades de la masa fundida y reducción de las explosiones en el depósito de disolución, pueden añadirse en cualquier punto

del ciclo de la lejía, pero preferiblemente allí donde sea posible un control satisfactorio, tal como en el depósito de aporte de lejía blanca o en el depósito de lejía negra. Sólo es necesario que la masa fundida contenga una cantidad de tales productos químicos suficiente para rebajar el punto de fusión de la masa fundida de tal modo que no se produzcan obstrucciones debidas a la acumulación de masa fundida sólida antes de la entrada en el depósito de disolución.

Por el empleo de los productos químicos descritos anteriormente en esta memoria en las concentraciones indicadas, se obtienen varias ventajas tales como: (1) la fluidez de la masa fundida aumenta, evitándose así una obstrucción importante de la boca de descarga a la salida del hogar y las explosiones del depósito de disolución que se producen cuando se hace saltar la obstrucción a fuerza de golpes y se descarga del hogar bruscamente una cantidad anormal de masa fundida; (2) no se produce efecto perjudicial alguno sobre las propiedades de la pasta papelera o del papel producido a partir de ella; (3) los compuestos químicos utilizados no sensibilizan a la masa fundida de carbonato de sodio; (4) las sales de metal alcalino existentes en la lejía de transformación en

5 pasta de papel después de la operación de digestión se han separado tan eficientemente que se requiere una cantidad muy pequeña de productos químicos de aporte; (5) los costes de productos químicos son sustancialmente los mismos que cuando se utilizan solamente compuestos de sodio en la lejía de cocción, y (6) el ahorro de combustible es apreciable.

10 Aun cuando los ejemplos que siguen están basados en la sustitución o adición de diversas cantidades de  $K_2CO_3$ , KOH o bórax en una lejía de cocción que contiene una mezcla de NaOH y  $Na_2CO_3$  que de lo contrario produciría una masa fundida con 100% de  $Na_2CO_3$ , debe entenderse que las condiciones y cantidades de productos químicos no tienen que limitarse a las utilizadas en dichos ejemplos, sino que se obtienen sustancialmente los mismos resultados deseables cuando se emplean las condiciones especificadas u otros productos químicos enumerados anteriormente en esta memoria para rebajar el punto de fusión de una masa fundida de base sódica.

#### REALIZACIONES PREFERIDAS

##### EJEMPLOS 1 a 10

25 Maderas duras que contenían 35% de álamo temblón se

transformaron en pasta de papel utilizando una lejía de cocción que contenía 85% en peso de carbonato de sodio y 15% en peso de hidróxido de sodio, basados ambos en  $\text{Na}_2\text{O}$ . Cada cocción estaba constituida por

5 2000 gramos de virutas de madera dura referidas a una base secada a la estufa. Se emplearon diversas cantidades de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y  $\text{KOH}$  en sustitución del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaOH}$  de la cocción patrón, y se añadieron diversas cantidades de bórax a lo anterior para fines de comparación

10 con la cocción patrón que utilizaba 5% en peso de productos químicos totales expresados como  $\text{Na}_2\text{O}$ . Se utilizó una proporción de lejía a madera de 6 a 1, y cada cocción se calentó a  $171,1^\circ\text{C}$  en el transcurso de 50 minutos y se mantuvo a dicha temperatura durante

15 otros 45 minutos. Las virutas cocidas como resultado de cada tratamiento se desfibraron a continuación, y la pasta de papel resultante se refinó hasta un grado de refino de 450 según las Normas de Canadá. La pasta de papel refinada se convirtió en hojas de prueba, y se determinaron las propiedades del papel a

20  $126,9 \text{ g/m}^2$  por procedimientos normalizados. Las condiciones empleadas, el rendimiento de pasta de papel obtenido y las propiedades de resistencia de las hojas se muestran en la tabla siguiente, en la que el

25 aplastamiento de anillo se expresa en kg por 15 cm

de longitud de muestra, el rasgado en gramos por 16  
hojas, la tracción en kg por cm de anchura, el ensa  
yo de medio de corrugación (CMT) en kg por 10 plie-  
gues, y los aditivos como porcentaje de productos  
químicos totales expresados en  $\text{Na}_2\text{O}$ .

22.11.74

- 11 -

<u>Aplastamiento de Anillo</u>	<u>Rasgado</u>	<u>Tracción</u>	<u>Ensayo de Medio de Corrugación (CMT)</u>	<u>Aditivos y % de Productos Químicos Totales</u>	<u>Rendimiento en pasta de papel %</u>
26,8	70	5,68	22,5	Patrón	74,1
28,6	72	5,63	25,3	Patrón	76,9
27,2	70	5,89	25,4	Patrón	79,7
30,4	72	5,41	20,5	Bórax 2,7	76,2
27,7	72	5,89	26,5	Bórax 5,2	77,0
25,9	73	5,55	23,4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10	75,2
26,8	69	5,50	24,0	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 25	77,1
25,8	70	5,48	22,1	KOH+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 20	77,0
28,6	66	5,29	21,6	KOH+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 35	74,8
29,0	69	5,38	23,2	KOH+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 50	76,5

<u>Aplastamiento de Anillo</u>	<u>Rasgado</u>	<u>Tracción</u>	<u>Ensayo de Medio de Corrugación (CMT)</u>	<u>Aditivos y Químicos</u>
26,8	70	5,68	22,5	Patrón
28,6	72	5,63	25,3	Patrón
27,2	70	5,89	25,4	Patrón
30,4	72	5,41	20,5	Bórax 2,7
27,7	72	5,89	26,5	Bórax 5,2
25,9	73	5,55	23,4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10
25,8	69	5,50	24,0	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 25
25,8	70	5,48	22,1	KOH+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
28,6	66	5,29	21,6	KOH+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
29,0	69	5,38	23,2	KOH+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

<u>e Medio</u>	<u>Aditivos y % de Productos</u>	<u>Rendimiento en</u>
<u>gación (CMT)</u>	<u>Químicos Totales</u>	<u>pasta de papel %</u>
	Patrón	74,1
	Patrón	76,9
	Patrón	79,7
	Bórax 2,7	76,2
	Bórax 5,2	77,0
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10	75,2
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 25	77,1
	KOH+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 20	77,0
	KOH+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 35	74,8
	KOH+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 50	76,5

De los datos anteriores, se deduce claramente que el rendimiento y las propiedades físicas del medio de corrugación no se ven afectados de modo significativo cuando se utilizan diversas cantidades de bórax,  $K_2CO_3$  y KOH en la lejía de cocción en comparación con la lejía de cocción patrón que contiene sólo NaOH y  $Na_2CO_3$ . En todos los casos en que se empleó un aditivo, la temperatura de la masa fundida se redujo drásticamente, y las explosiones en el depósito de disolución disminuyeron en número o quedaron eliminadas.

#### EJEMPLO 11

En operaciones realizadas en una fábrica de papel existente, en las que se utilizó una lejía de cocción que contenía únicamente hidróxido de sodio y carbonato de sodio sin aditivo alguno para rebajar el punto de fusión de la masa fundida resultante de aquellas, la masa fundida se solidificó en la boca de descarga del hogar de recuperación, formó proyecciones semejantes a carámbanos de 1,22 a 1,52 m de longitud que colgaban desde la boca de descarga hacia el interior del depósito de disolución, obstruían el orificio de la boca de descarga y ocasionaban la solidificación de la masa fundida derretida

22.11.74

hasta un nivel peligroso en el hogar. Se produjeron obstrucciones frecuentes de la boca de descarga, que requirieron sopletes de acetileno y un martillo neumático para fundir y arrancar por cortado a cincel  
5 la masa fundida de la boca de descarga y abrir el orificio de la misma. Durante la operación de cortado a cincel, cayeron al depósito de disolución grandes trozos de masa fundida que, al entrar en contacto con el agua, explotaban violentamente, lo cual resultaba extremadamente peligroso para el personal  
10 de la fábrica de papel. En un período de 30 días, se produjeron aproximadamente 100 obstrucciones de la boca de descarga.

Quando se añadieron a la lejía de cocción  
15 carbonato de potasio, bórax, hidróxido de potasio o mezclas de los mismos en las cantidades que se especifican en los ejemplos que anteceden, sólo se produjeron 14 obstrucciones de la boca de descarga durante el mismo período de tiempo. Los aditivos mantenían la masa fundida blanda, y cualquier acumulación  
20 producida se desprendía por sí misma usualmente de la boca de descarga en pequeños trozos antes que tuviera lugar ninguna obstrucción importante. Siempre que se produjo alguna de las poco frecuentes obstrucciones, la boca de descarga se limpió fácilmente per  
25

forando la masa fundida con una lanza metálica.

Si se desea, pueden emplearse otros compuestos tales como carbonato de litio o borato de potasio en sustitución de los compuestos utilizados en los ejemplos, obteniéndose resultados igualmente satisfactorios. Todos los compuestos previamente enumerados rebajarán el punto de fusión de la masa fundida manteniéndola en condiciones tales que fluya suavemente hasta el depósito de disolución, e impidiendo así la solidificación de dicha masa fundida y las explosiones devastadoras que se han producido en el pasado siempre que se ponían en contacto partículas muy grandes de la masa fundida con el agua en el depósito de disolución. Las concentraciones de los compuestos utilizados para mejorar las propiedades de la masa fundida pueden variar ampliamente hasta llegar a 80% basado en  $\text{Na}_2\text{O}$ , pero por razones económicas se prefiere un intervalo comprendido entre 10 y 50%.

Resultará evidente para los expertos en la técnica de la transformación en pasta de papel de la madera y la recuperación de productos químicos, que las mismas técnicas descritas en esta memoria se pueden emplear con ventaja en otros tipos de procedimientos de recuperación de productos químicos y en particular de los que emplean un lecho fluidizado.

La presente solicitud, que corresponde

a la presentada en los Estados Unidos de América,  
el 15 de Octubre de 1973, bajo el número 406.498,  
se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vi-  
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- ,REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia y nueva que  
se presentan para que sean objeto de esta solicitud  
de Patente de Invención en España, por VEINTE años,  
son los que se recogen en las reivindicaciones si-  
guientes:

15

1ª.- Un procedimiento cíclico mejorado de  
transformación en pasta de papel y recuperación de  
productos químicos para producir pasta de papel a  
partir de materiales lignocelulósicos, que utiliza  
una lejía de cocción acuosa de base sódica a tempe-  
raturas y presiones elevadas, en el que el filtrado  
acuoso se separa de la pasta de papel por lavado, se  
concentra a continuación y se calcina en un hogar  
de recuperación para formar una masa fundida que se

20  
25

22.11.74

disuelve en agua y se reconstituye para su ulterior  
utilización, caracterizado por el hecho de que la me-  
jora comprende añadir un compuesto de metal alcalino  
o mezclas de los mismos seleccionadas del grupo cons-  
tituido por LiOH, KOH,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y boratos de me-  
tales alcalinos al ciclo de transformación en pasta  
de papel en una cantidad suficiente para rebajar el  
punto de fusión de la masa fundida a fin de mejorar  
la fluidez de dicha masa fundida y reducir las ex-  
plosiones en el depósito de disolución.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 1ª, en el que el compuesto de metal  
alcalino es carbonato de potasio.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 1ª, en el que el compuesto añadido es  
carbonato de litio.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 1ª, en el que el compuesto de metal  
alcalino añadido es hidróxido de potasio.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 1ª, en el que el borato de metal al-  
calino es bórax.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 1ª, en el que el borato de metal al-  
calino es borato de potasio.

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, en el que el borato de metal alcalino se añade en una concentración comprendida entre 2 y 10 por ciento en moles basada en óxido de sodio.

5 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que los hidróxidos y carbonatos de metal alcalino se añaden en una concentración comprendida entre 1 y 80 por ciento en moles basada en óxido de sodio.

10 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que los hidróxidos y carbonatos de metal alcalino se añaden en una concentración comprendida entre 5 y 50 por ciento en moles basada en óxido de sodio.

15 10ª.- UN PROCEDIMIENTO CICLICO MEJORADO DE TRANSFORMACION EN PASTA DE PAPEL Y RECUPERACION DE PRODUCTOS QUIMICOS PARA PRODUCIR PASTA DE PAPEL A PARTIR DE MATERIALES LIGNOCELULOSICOS.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 NOV. 1974

P.A.

Oscar de Elizaburu  
For Peder.