



(10) ES	(11) NUMERO 438.433	(16) A I
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 25845/74	(32) FECHA 11 de Junio de 1974	(33) PAIS Inglaterra
--	-----------------------------------	-------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL D21C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA BLANQUEAR MATERIAL LIGNOCELULOSICO.

(71) SOLICITANTE (S)  
CANADIAN INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
P.O. Box 10, Montreal, Quebec H3C 2R3, Canadá.

(72) INVENTOR (ES)

(73) TITULAR (ES)  
(1)

(74) REPRESENTANTE  
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.

La presente invención comprende un procedimiento para blanquear material lignocelulósico tal como pulpa de madera, bagazo y paja, con una mezcla de óxidos de nitrógeno.

5 Para muchas aplicaciones de material lignocelulósico se requiere un producto blanqueado. Normalmente, material lignocelulósico tal como pulpa de madera de sulfato se blanquea por tratamiento con cloro y compuestos que contienen cloro tal como dióxido de cloro e hipoclorito. Una secuencia de blanqueo típica es la clorinación, extracción cáustica, tratamiento con dióxido de cloro, extracción cáustica, y tratamiento con dióxido de cloro, abreviada a C-E-D-E-D. El uso de compuestos de cloro, no obstante, introduce dificultades en la manipulación del efluente procedente del procedimiento de blanqueo. Los restos que contienen cloro no pueden verterse en cuerpos de agua debido a sus efectos adversos sobre organismos acuáticos. Si los restos que contienen cloro se reciclan a través del proceso de sulfato en el sistema de recuperación de licor negro, pueden producirse desperfectos al evaporador y el horno de recuperación. Adicionalmente se crea una acumulación de cloruro sódico en el sistema de recuperación, disminuyendo el rendimiento del horno. Por consiguiente existe una ventaja en evitar compuestos de cloro en los procedimientos de blanqueo.

10

15

20

En un artículo de G.L. Clarke, en el Volumen 118 del Paper Trade Journal, 24 de Febrero, 1944, en la página 6 de la sección "The action of nitrogen dioxide on unbleached pulp, Part I" (La acción de dióxido de nitrógeno sobre pulpa sin blanquear, Sección I), se describe un procedimiento de blanqueo utilizando una mezcla de ácido nítrico y dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), seguido por extracción cáustica. Se utilizó una etapa adicional de blanqueo usando hipoclorito cálcico con el fin de obtener ni

25

30

veles de brillantez adecuados. No obstante, el procedimiento descrito causó una excesiva degradación de la pulpa de madera, tal y como indica la viscosidad del producto blanqueado. Una pulpa de sulfito, blanqueada por el procedimiento detallado, tenía una viscosidad final 55 % menos que la viscosidad de la misma pulpa blanqueada por un procedimiento comercial utilizando clorinación en una primera etapa en vez del tratamiento ácido nítrico - dióxido de nitrógeno.

Ahora se ha encontrado que material lignocelulósico puede blanquearse con degradación aceptable por un procedimiento que comprende una etapa con un tratamiento con una mezcla de óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). Esta etapa de tratamiento está seguida por tratamiento con sólo alcali o en conjunto con un gas que contiene oxígeno. El efluente de dichas dos etapas del procedimiento puede reciclarse por el sistema de recuperación del procedimiento de reducción a la pulpa, materialmente reduciendo la cantidad de efluente a blanquear que debe tratarse para su vertido en corrientes de agua. Con el fin de obtener un alto nivel de brillantez, se pueden emplear etapas adicionales de blanqueo, antes o después de dichas dos etapas.

Por consiguiente, el objeto principal de la presente solicitud es un procedimiento para el blanqueo de material lignocelulósico, con una reducción de la carga de polución. Objeto adicionales se observarán posteriormente, derivados del objeto principal.

El procedimiento de la presente invención comprende de las etapas de:

1) tratar el material lignocelulósico en un medio acuoso con una mezcla de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno, en el que

el componente óxido nítrico está en exceso molar;

2) lavar el material tratado con agua; y

3) tratar el material lavado con material alcalino en presencia de agua, y opcionalmente con un gas que contiene oxígeno, bajo presión supra-atmosférica.

En la primera etapa, el material lignocelulósico se trata en un medio acuoso a una consistencia dentro de la gama comprendida entre 3,0 y 65,0 % en peso. Una gama preferente es la comprendida entre 20,0 y 50,0 % en peso. La temperatura del tratamiento del material lignocelulósico en la primera etapa está dentro de la gama entre: temperatura ambiente y 120° C., preferentemente entre 70 y 100° C.

Se pueden emplear los siguientes procedimientos para introducir óxidos de nitrógeno en el material lignocelulósico:

a) adición de una cantidad medida de oxígeno o aire a un recipiente a presión que contiene material lignocelulósico en un medio acuoso, seguido por adición en exceso de óxido nítrico;

b) adición de una cantidad medida de dióxido de nitrógeno a un recipiente a presión que contiene material lignocelulósico en un medio acuoso, seguido por adición en exceso de óxido nítrico;

c) adición de una cantidad medida de ácido nítrico a un recipiente a presión que contiene material lignocelulósico en medio acuoso, seguido por adición en exceso de óxido nítrico.

Cuando se utiliza el procedimiento a) anterior, se dispone en el recipiente a presión material lignocelulósico mezclado con agua a una consistencia dentro de la gama comprendida entre 3,0 y 65 % en peso (preferentemente entre 20 y 50 % en peso). Entonces el recipiente a presión se calienta a la tem

peratura deseada y sometida a reflujo con nitrógeno. A continuación se introduce en el recipiente la cantidad deseada de gas de oxígeno. Después se introduce en el recipiente a presión el reactivo óxido nítrico, a la presión deseada, y se lleva a cabo la reacción durante el intervalo de tiempo deseado. Alternativamente, el reflujo del recipiente puede omitirse y utilizar el oxígeno presente en el aire que está en el recipiente en vez de gas de oxígeno.

Cuando se utiliza el procedimiento b), en vez de formar dióxido de nitrógeno por reacción de oxígeno y óxido nítrico en el recipiente a presión, se introduce dióxido de nitrógeno directamente en el recipiente, seguido por óxido nítrico en exceso.

La proporción de dióxido de nitrógeno empleado en la primera etapa es de 0,5 a 10,0 % en peso del material lignocelulósico, preferentemente 2 a 4 % en peso. La presión del óxido nítrico aplicada al recipiente de reacción está dentro de la gama comprendida entre presión atmosférica y 14 kg/cm<sup>2</sup>, preferentemente entre 3,5 y 7 kg/cm<sup>2</sup>.

Después del tratamiento con óxidos de nitrógeno, se diluye el material lignocelulósico con agua hasta una baja consistencia, por ejemplo, 3,0 %. En este momento, el pH de la pulpa acuosa normalmente estará dentro de la gama entre 1,0 y 3,0. El pH preferente en este punto es entre 1,8 y 2,5. A continuación se lava el material lignocelulósico bien con agua.

Cuando la tercera etapa del procedimiento es simplemente una extracción cáustica, el material lavado de la segunda etapa, a una consistencia entre 3 y 30 % en peso, se trata con entre 1,0 y 6,0 % en peso de un material alcalino o base alcalina térrea, normalmente hidróxido sódico, entre 10 y 180

minutos a una temperatura dentro de la gama entre 30 y 90° C. Entonces se lava el material con agua.

5 Cuando la tercera etapa del procedimiento es un tratamiento oxígeno alcalino, se trata el material lavado con entre 1,0 y 20,0 % en peso de una materia alcalina o una base alcalina térrea.

10 Preferentemente también se añade entre 0,1 y 1,0 % en peso de una sal de magnesio tal como cloruro de magnesio o sulfato de magnesio. La sal de magnesio puede añadirse directamente como la sal o como un complejo formado con licor usado de la etapa de tratamiento con oxígeno. Entonces el material en suspensión acuosa a entre 3 y 35 % en peso de consistencia se trata con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno a una presión parcial de oxígeno entre 2,1 y 14 kg/cm<sup>2</sup> a una temperatura 15 entre 80 y 200° C. durante un período entre 10 y 60 minutos. Entonces se lava el material tratado con agua.

20 Las etapas anteriores pueden seguirse de etapas convencionales de blanqueo. Cuando las etapas convencionales son la secuencia parcial: tratamiento de dióxido de cloro, extracción cáustica, tratamiento de dióxido de cloro, (D-E-D), las condiciones son las siguientes:

25 Tratamiento con dióxido de cloro: El material lignocelulósico en suspensión acuosa, a una consistencia entre 3 y 35 % en peso, se trata con entre 0,5 y 1,5 % en peso de dióxido de cloro y, opcionalmente, con base suficiente, u otro agente amortiguador alcalino, para proporcionar un pH de aproximadamente 4 al final del tratamiento con dióxido de cloro. El tratamiento dura entre 60 y 300 minutos a una temperatura entre 60 y 80° C. Entonces se lava el material con agua.

30 Extracción cáustica: Se trata el material lavado, en suspen-

si3n acuosa, a una consistencia de 3 a 35 % en peso, con entre 0,25 y 2,0 % en peso de una base durante entre 60 y 120 minutos a entre 40 y 709 C. Se lava nuevamente el material con agua. Segundo tratamiento con di3xido de cloro: El material lavado, en suspensi3n acuosa, a una consistencia entre 3 y 35 % en peso se trata con entre 0,1 y 0,5 % en peso de di3xido de cloro durante entre 60 y 300 minutos a entre 60 y 809 C. Entonces se lava el material con agua.

Adem3s de las secuencias de blanqueo arriba descritas, NO<sub>x</sub>-E-D-E-D y NO<sub>x</sub>-O-D-E-D, las etapas b3sicas de la presente invenci3n pueden incorporarse en varias secuencias en las que van seguidas de otras etapas. Algunos ejemplos son:

NO<sub>x</sub>-O-D

NO<sub>x</sub>-E-H

NO<sub>x</sub>-O-H

NO<sub>x</sub>-O-C-E-D

NO<sub>x</sub>-O-C/D-E-D

NO<sub>x</sub>-O-(D-C)-E-D

NO<sub>x</sub>-E-O-D

NO<sub>x</sub>-P

NO<sub>x</sub>-P-D

NO<sub>x</sub>-P-D-E-D

NO<sub>x</sub>-O-P

Igualmente, las etapas b3sicas de la invenci3n pueden ir despu3s de un tratamiento con ox3geno a presi3n, por ejemplo:

O-NO<sub>x</sub>-E-D

O-NO<sub>x</sub>-E-D-E-D

O-NO<sub>x</sub>-O-D

O-NO<sub>x</sub>-P-D

O-NO<sub>x</sub>-E-H

O-NO<sub>x</sub>-P

5

En las secuencias arriba detalladas se utilizan las siguientes abreviaturas.

- NO<sub>x</sub> tratamiento con una mezcla de NO y NO<sub>2</sub>
- O tratamiento con oxígeno en medio alcalino bajo presión
- E extracción con materia cáustica
- C tratamiento con cloro
- D tratamiento con dióxido de cloro
- C/D tratamiento con una mezcla de cloro y dióxido de cloro
- (C-D) tratamiento con dióxido de cloro, seguido por, sin lavado, tratamiento con cloro
- H tratamiento con hipoclorito
- P tratamiento con peróxido

10

15

20

La base empleada en el procedimiento que nos ocupa normalmente es hidróxido de sodio. No obstante, también pueden utilizarse otras materias, tal como hidróxido potásico, hidróxido cálcico, carbonato sódico o carbonato potásico.

25

En vez de utilizar agua como medio de lavado, puede sustituirse por "agua blanca" disponible en molinos de pulpa.

El procedimiento de la presente invención tiene la ventaja de que el efluente de la extracción cáustica o eta-

pas de oxígeno o producto alcalino no contienen compuestos de cloro por lo que pueden reciclarse a través del sistema de recuperación de un molino de pulpa. Esto resulta en una reducción de efluente de plución de un molino que utiliza este procedimiento. Como indicación de la reducción del contenido de cloro del efluente como resultado de la presente invención, el blanqueo por métodos convencionales de una pulpa kraft típica con un número Kappa dentro de la gama comprendida entre 30 y 35 produce las siguientes cantidades de cloro en el efluente:

Etapa de clorinación: ca 38 kg/tonelada de pulpa

Etapa de extracción cáustica: ca 27 kg/tonelada de pulpa

En esta memoria, todas las proporciones y porcentajes se entienden en peso de material secado por horno, a excepción de que se indique lo contrario.

Las pruebas que caracterizan el producto tratado de la presente invención se llevó a cabo siguiendo los siguientes métodos standard.

Número Kappa Método TAPPI T-236 M-60

Viscosidad Método TAPPI T-230 - SU - 66

Brillantez Método TAPPI T-217m, 218m

La reversión de la brillantez es la disminución en el valor de brillantez medida después de haber calentado la muestra durante 1 hora a 105° C. en un horno de circulación de aire forzado.

Se ilustra la invención adicionalmente por los siguientes ejemplos, pero sin limitar su protección por las modalidades detalladas en dichos ejemplos.

#### EJEMPLO 1

50 g. de pulpa kraft de madera blanda secada por

horno, principalmente de la especie de pino a consistencia de 47,8 %, número Kappa 29,6 y viscosidad de 31,9 centipoises, se dispusieron en un recipiente a presión que había sido precalentado a 100° C. A continuación se inundó el recipiente dos veces con nitrógeno y se evacuó. Después se introdujo 0,015 mol de gas de oxígeno en el recipiente. Entonces se introdujo óxido nítrico en el recipiente a una presión final de 7 kg/cm<sup>2</sup>. Calculado de la cantidad de oxígeno añadida al recipiente, había 0,03 mol de dióxido de nitrógeno (2,8 % de pulpa) presente. Se mantuvo la reacción a 100° C. y 7 kg/cm<sup>2</sup> de presión de óxido nítrico durante 30 minutos. A continuación se desahogó el recipiente y se inundó bien con nitrógeno y se evacuó para eliminar óxido nítrico. Entonces se diluyó la pulpa hasta una consistencia de 3,0 %. El pH era de 2,4. Se lavó la pulpa con agua y se dividió en dos porciones.

Se sometió la primera porción a una etapa de extracción convencional a una consistencia del 3 % en peso, tratándose con 2,0 % de hidróxido sódico durante 90 minutos a 60° C. Después se lavó la pulpa. Tenía un número Kappa de 8,6 y una viscosidad de 12,3 centipoises.

Se sometió la segunda porción a una etapa con oxígeno alcalino. La pulpa, a una consistencia de 27 % conteniendo 3 % de hidróxido sódico y un complejo de sulfato de magnesio conteniendo 0,1 % de ión de magnesio, fue tratada a 120° C. durante 30 minutos con oxígeno gaseoso bajo presión de 7 kg/cm<sup>2</sup>. Entonces se lavó la pulpa con agua. El producto tenía un Número Kappa de 5,3 y una viscosidad de 11,9 centipoises.

Si el efluente de la etapa de oxígeno se recicla al sistema de recuperación kraft, la reducción del 82 % en el Número Kappa obtenido puede resultar en una reducción considera

ble de la carga de polución. Así, con una eficacia de lavado del 80 % después de la etapa de oxígeno, una reducción del 65 % en la carga de polución se realizará.

#### EJEMPLO 2

5 La pulpa lavada de la etapa de tratamiento con oxígeno del Ejemplo 1 fue sometida a una secuencia de blanqueo parcial de D-E-D.

10 Primer tratamiento con dióxido de cloro: Pulpa, a una consistencia de 6,0 %, fue tratada con 1,0 % de dióxido de cloro a 70° C. durante 180 minutos.

Extracción cáustica: La pulpa, a una consistencia de 12 %, fue tratada con 0,5 % de hidróxido sódico a 60° C. durante 90 minutos.

15 Segundo tratamiento con dióxido de cloro: La pulpa, a una consistencia de 6,0 %, fue tratada con 0,4 % de dióxido de cloro a 70° C. durante 180 minutos.

Después de cada etapa, la pulpa fue lavada con agua. El producto tenía las siguientes características:

20	Brillantez (Elrepho)	88,9
	Viscosidad	11,1 centipoises
	Brillantez después reversión	87,4

#### EJEMPLO 3

25 La pulpa kraft del Ejemplo 1 fue sometida a tratamiento con óxidos de nitrógeno, igual que en el Ejemplo 1, a excepción de que la consistencia de la pulpa fue del 30,0 %. Entonces la pulpa fue lavada con agua y sometida a un tratamiento de oxígeno alcalino al igual que en el Ejemplo 1. El producto obtenido tenía las siguientes características:

Número Kappa	6,6
Viscosidad	17,8 centipoises

#### EJEMPLO 4

5 La pulpa kraft del Ejemplo 1 fue sometida a tratamiento con óxidos de nitrógeno, igual que en el Ejemplo 1, a excepción de que la presión de óxido nítrico utilizada fue de 3,5 kg/cm<sup>2</sup>. Entonces se lavó la pulpa con agua y se sometió a un tratamiento con oxígeno alcalino, al igual que en el Ejemplo 1. El producto tenía las siguientes características:

10 Número Kappa	6,5
Viscosidad	15,2 centipoises

#### EJEMPLO 5

15 La pulpa kraft del Ejemplo 1 fue sometida a tratamiento con óxidos de nitrógeno, igual que en el Ejemplo 1, a excepción de que la presión de óxido de nitrógeno fue de 10,5 kg/cm<sup>2</sup>. Entonces se lavó la pulpa con agua y se sometió a tratamiento con oxígeno alcalino, al igual que en el Ejemplo 1. El producto tenía las siguientes características.

20 Número Kappa	4,4
Viscosidad	8,6 centipoises

#### EJEMPLO 6

25 La pulpa kraft del Ejemplo 1 fue sometida a tratamiento con óxidos de nitrógeno, igual que en el Ejemplo 1, a excepción de que la temperatura empleada en el tratamiento fue de 80° C. Entonces se lavó la pulpa con agua y se sometió a tratamiento con oxígeno alcalino, al igual que en el Ejemplo 1. El producto tenía las siguientes características.

Número Kappa	6,8
Viscosidad	18,3 centipoises

EJEMPLO 7

5 La pulpa kraft del Ejemplo 1 fue sometida a trata-  
 miento con óxidos de nitrógeno, igual que en el Ejemplo 1, a ex-  
 cepción de que se añadió 0,03 mol de gas de oxígeno, resultando  
 en la presencia de 5,6 % de dióxido de nitrógeno en la pulpa.  
 Entonces se lavó la pulpa con agua y se sometió a tratamiento  
 con oxígeno alcalino, al igual que en el Ejemplo 1. El producto  
 10 tenía las siguientes características.

Número Kappa	4,2
Viscosidad	8,0 centipoises

EJEMPLO 8

15 La pulpa kraft del Ejemplo 1 fue sometida a una  
 secuencia convencional de blanqueo C-E-D-E-D con medida de ión  
 de cloro  $Cl^{(-)}$  en el efluente de las primeras dos etapas. A con-  
 tinuación se detallan las condiciones de la secuencia y los re-  
 sultados obtenidos.

20 C - Clorinación: 6,5 % de cloro en pulpa a una consistencia de  
 3,0 % durante 60 minutos a 30° C.

$Cl^{(-)}$  en efluente: 38,7 kg/tonelada de pulpa

E - Extracción: 3,3 % de hidróxido de sodio en pulpa a una con-  
 sistencia del 12 % durante 90 minutos a 60° C.

Número Kappa	3,2
Viscosidad	17,9 centipoises

25  $Cl^{(-)}$  en efluente: 15,3 kg/tonelada de pulpa

D - tratamiento con dióxido de cloro: 1,0 % de dióxido de cloro  
 en pulpa a una consisten-

cia del 6,0 % durante 180 minutos a 70° C.

Brillantez 82,8

E - Extracción: 0,5 % de dióxido de sodio en pulpa a una consistencia de 12 % durante 90 minutos a 60° C.

D - tratamiento con dióxido de cloro: 0,3 % de dióxido de cloro en pulpa a una consistencia del 6,0 % durante 180 minutos a 70° C.

Brillantez 89,8

Viscosidad 17,0 centipoises

#### EJEMPLO 9

50 g. de pulpa kraft de madera blanca secada por horno (mezcla de abeto/abeto balsámico) a una consistencia del 40 % y Número Kappa de 32,7 y viscosidad de 34,2 cps., fueron dispuestos en un recipiente a presión que había sido precalentado a 75° C. Entonces se inundó el recipiente dos veces con nitrógeno y se evacuó. 0,015 mol de gas de oxígeno se introdujo, a continuación, en el recipiente. Después se alimentó el recipiente con óxido nítrico hasta una presión final de 7 kg/cm<sup>2</sup> relativos de óxido nítrico durante 30 minutos. Después se desahogó el recipiente y se inundó bien con nitrógeno y se evacuó para eliminar óxido nítrico.

A continuación se diluyó la pulpa hasta una consistencia del 4,0 %. El pH era de 1,9. Se lavó la pulpa y se dividió en porciones (a) y (b).

(a) La primera porción fue sometida a una etapa convencional de extracción a una consistencia del 12 % en peso, tratada con 1,5 % NaOH durante 90 minutos a 65° C. Después se lavó la pulpa.



EJEMPLO 10

Una muestra de la misma pulpa del Ejemplo 9 fue sometida a una etapa con oxígeno alcalino: 2,6 % NaOH, 0,1 % Mg<sup>++</sup>, 120° C., 30 minutos, 7 kg/cm<sup>2</sup> relativos O<sub>2</sub> para proporcionar un producto con las siguientes características: Kappa: 12,6; Viscosidad: 18,3 cps.

Se sometió la pulpa a un tratamiento con óxidos de nitrógeno idéntico al descrito en el Ejemplo 9.

Se sometió la pulpa a una secuencia adicional de blanqueo E-D.

Etapa E: 1,5 % NaOH, 65° C., 90 min., 12 % de consistencia.

Etapa D: 1,8 % ClO<sub>2</sub>, 70° C., 3 horas, 6 % de consistencia.

Brillantez	83,6
Viscosidad	11,1 cps
Brillantez revertida	80,9

EJEMPLO 11

Una muestra de la misma pulpa utilizada en el Ejemplo 9 fue sometida a una etapa con oxígeno alcalino: 2,0 % NaOH, 0,1 % Mg<sup>++</sup>; 120° C., 30 minutos, 7 kg/cm<sup>2</sup> relativos de O<sub>2</sub> para proporcionar un producto con las siguientes características: Kappa: 14,4; Viscosidad: 20,9 cps.

La pulpa fue sometida a una etapa con óxidos de nitrógeno similar al del Ejemplo 9, a excepción de que se añadió 0,0075 mol de gas de oxígeno al reactor.

Se sometió la pulpa a una secuencia de blanqueo adicional E-D-E-D.

Etapa E<sub>1</sub>: 1,5 % NaOH, 65° C., 90 min., 12 % de

consistencia.

Etapa D<sub>1</sub>: 1,0 % ClO<sub>2</sub>, 70° C., 180 min., 6 % de

consistencia.

Etapa E<sub>2</sub>: 0,5 % NaOH, 65° C., 90 min., 12 % de

5 consistencia.

Etapa D<sub>2</sub>: 0,6 % ClO<sub>2</sub>, 70° C., 180 min., 6 % de

consistencia.

Brillantez 86,6

Viscosidad 15,1 cps.

10

Brillantez revertida 84,5

#### EJEMPLO 12

Una muestra de la misma pulpa utilizada en el Ejemplo 9 fue sometida a una etapa con óxidos de nitrógeno, idéntica a la descrita en el Ejemplo 9.

15

Entonces se sometió la pulpa a una etapa con oxígeno alcalino a una consistencia del 27 %: 2,6 % NaOH, 0,1 % Mg<sup>++</sup>, 120° C., 30 min., y 7 kg/cm<sup>2</sup> relativos de O<sub>2</sub> para proporcionar un producto con las siguientes propiedades: Kappa: 7,6; Viscosidad: 21,6 cps.

20

La pulpa tratada con oxígeno fue, a continuación, sometida a una etapa con hipoclorito a una consistencia de 10 %, 40° C., 120 min., 1,5 % NaOCl (como Cl<sub>2</sub> disponible).

Brillantez 72,7

Viscosidad 13,5 cps

25

Brillantez revertida 68,9

#### EJEMPLO 13

50 g. de pulpa kraft de madera blanda secada por horno, (especie pino sureño), Kappa 48, Viscosidad 28 cps, fue-

ron sometidos a una etapa con óxidos de nitrógeno del mismo modo al descrito en el Ejemplo 9 a temperaturas de 100° C. y 75° C. Las etapas con óxidos de nitrógeno fueron seguidas por una etapa con oxígeno alcalino al 120° C., 30 min., 7 kg/cm<sup>2</sup> de O<sub>2</sub> con 3,0 % de NaOH y 0,1 % Mg<sup>++</sup>. Se detallan los resultados en la Tabla.

La pulpa que había sido tratada con óxidos de nitrógeno a 100° C. se blanqueó adicionalmente por medio de una secuencia C-E-D.

Etapa C: 2,1 % Cl<sub>2</sub>, 20° C., 3 % de consistencia, 60 minutos.

Etapa E: 1,2 % NaOH, 65° C., 12 % de consistencia, 90 minutos.

Etapa D: 0,5 % ClO<sub>2</sub>, 70° C., 6 % de consistencia, 180 minutos.

Brillantez	87,7
Viscosidad	14,3 cps
Brillantez revertida	84,7

#### EJEMPLO 14

Se efectuó una única etapa con oxígeno alcalino sobre la pulpa utilizada en el Ejemplo 13, siendo las condiciones de la etapa con oxígeno las mismas que las descritas en dicho Ejemplo. Se puede apreciar de la Tabla que la incorporación de la etapa con óxidos de nitrógeno antes de la etapa con oxígeno resulta en una delignificación superior en 45 a 54 %, según se mide por el número Kappa, en comparación con el uso de únicamente la etapa con oxígeno. La pulpa tratada con óxidos de nitrógeno tienen igual o mejor viscosidades.

EJEMPLO 15

Este Ejemplo emplea el procedimiento (b) de la página 4.

5 (a) 50 g. de pulpa kraft de madera blanda secada por horno (especie pino sureño), según se describe en el Ejemplo 13, fueron dispuestos en un recipiente a presión que había sido precalentado a la temperatura deseada. Después de inundar y evacuar según se describe en el Ejemplo 9, se introdujo en el interior del reactor, por destilación, una cantidad apropiada de dióxido de nitrógeno (ver Tabla). Entonces se introdujo óxido nítrico a una presión de 7 kg/cm<sup>2</sup> relativos. El procedimiento seguido fue el descrito en el Ejemplo 9. Entonces se sometió la pulpa a una etapa con oxígeno alcalino según se describe en el Ejemplo 13. Se detallan los resultados en la Tabla.

15 (b) Pulpa procedente de 15(a) se blanqueó adicionalmente por medio de una secuencia C-E-D.

Etapa C: 2,7 % Cl<sub>2</sub>.

Etapa E: 1,5 % NaOH.

Etapa D: 0,6 % ClO<sub>2</sub>.

20	Brillantez	87,2
	Viscosidad	16,9 cps
	Brillantez revertida	83,9

EJEMPLO 16

25 Este Ejemplo emplea el procedimiento (c) de la página 4. 50 g. de pulpa kraft de madera blanda secada por horno (especie pino sureño), según se describe en el Ejemplo 13, fue tratada con varios niveles de ácido nítrico y, a continuación dispuesto en un recipiente a presión. Después de inundar y evacuar según se describe en el Ejemplo 9, se llevó al reactor a

una presión de  $7 \text{ kg/cm}^2$  relativos con óxido nítrico. El siguiente procedimiento, después de este punto, es según se describe en el Ejemplo 9. Las pulpas resultantes fueron sometidas a una extracción con oxígeno alcalino según se describe en el Ejemplo 13. Se detallan los resultados en la Tabla.

Se blanqueó la pulpa adicionalmente mediante una secuencia C-E-D.

Etapa C: 2,3 %  $\text{Cl}_2$

Etapa E: 1,2 % NaOH

Etapa D: 0,6 %  $\text{ClO}_2$

Brillantez	87,9
Viscosidad	14,6 cps
Brillantez revertida	84,9

#### EJEMPLO 17

El tratamiento fue según se describe en el Ejemplo 16, a excepción de que no se utilizó óxido nítrico. El reactor se llevó a presión atmosférica.

#### EJEMPLO 18

Una muestra de pulpa kraft de madera dura (maderas duras mezcladas), con Número Kappa de 13,3 y viscosidad de 24,2 cps., fue tratada según la primera etapa del Ejemplo 9, a excepción de que se añadió 0,0075 mol de oxígeno al reactor y que la temperatura de reacción fue de  $100^\circ \text{C}$ .

Entonces se sometió la pulpa a una etapa con oxígeno alcalino a una consistencia de 27 %,  $120^\circ \text{C}$ ., 30 minutos, con 2,0 % NaOH y 0,1 %  $\text{Mg}^{++}$ , y proporcionó un producto con las siguientes propiedades: Kappa 2,8; Viscosidad: 12,5 cps.

La pulpa fue blanqueada adicionalmente mediante

una secuencia D-E-D.

Etapa D<sub>1</sub>: 1,0 % ClO<sub>2</sub>, 70° C., 3 horas.

Etapa E: 0,5 % NaOH, 60° C., 90 min.

Etapa D<sub>2</sub>: 0,3 % ClO<sub>2</sub>, 70° C., 3 horas.

5	Brillantez	88,0
	Viscosidad	11,4 cps
	Brillantez revertida	86,4

#### EJEMPLO 19

10 Una muestra de pulpa kraft de madera dura (maderas duras mezcladas), con Número Kappa de 22,5 y viscosidad de 56,6 cps., fue sometida, al igual que en el Ejemplo 18, a excepción de que se añadió 0,0150 mol de oxígeno al reactor.

15 Entonces se trató la pulpa en una etapa con oxígeno alcalino con 2,0 % NaOH, 0,1 % Mg<sup>++</sup>, a 130° C. durante 15 minutos para proporcionar al producto las siguientes propiedades: Kappa: 2,6; Viscosidad: 18,4 cps.

Se blanqueó la pulpa adicionalmente por medio de una secuencia D-E-D.

Etapa D<sub>1</sub>: 1,2 % ClO<sub>2</sub>

Etapa E: 0,5 % NaOH

Etapa D<sub>2</sub>: 0,5 % ClO<sub>2</sub>

20	Brillantez	90,1
	Viscosidad	16,3 cps
	Brillantez revertida	88,4

T A B L A

EJEMPLO	Etapa óxidos de nitrógeno				Propiedades de la pulpa des pués de etapa de oxígeno.		
	Tipo	NO <sub>2</sub> (% en la pulpa)	HNO <sub>3</sub> (% en la pulpa)	NO (kg/cm <sup>2</sup> relativos)	Temp. °C.	Kappa	Viscosidad (cps)
13 (a)	O <sub>2</sub> -NO	2,8	-	7	100	10,4	17,9
13 (b)	O <sub>2</sub> -NO	2,8	-	7	75	12,4	21,4
14	O <sub>2</sub> solo	-	-	-	-	22,4	17,2
15 (a)	NO <sub>2</sub> -NO	2,8	-	7	100	13,1	21,6
15 (b)	NO <sub>2</sub> -NO	2,8	-	7	75	15,0	21,7
16 (a)	HNO <sub>3</sub> -NO	-	0,0	7	100	21,4	16,7
16 (b)	HNO <sub>3</sub> -NO	-	2,0	7	100	16,6	18,7
16 (c)	HNO <sub>3</sub> -NO	-	4,0	7	100	11,1	17,2
16 (d)	HNO <sub>3</sub> -NO	-	6,0	7	100	7,8	13,2
17 (a)	HNO <sub>3</sub> solo	-	0,0	-	100	21,2	17,0
17 (b)	HNO <sub>3</sub> solo	-	2,0	-	100	19,3	17,8
17 (c)	HNO <sub>3</sub> solo	-	4,0	-	100	22,3	18,1
17 (d)	HNO <sub>3</sub> solo	-	6,0	-	100	21,5	17,5

T A B L A

EJEMPLO	Etapa óxidos de nitrógeno			
	Tipo	NO <sub>2</sub> (% en la pulpa)	HNO <sub>3</sub> (% en la pulpa)	(kg/cm <sup>2</sup> )
13 (a)	O <sub>2</sub> -NO	2,8	-	
13 (b)	O <sub>2</sub> -NO	2,8	-	
14	O <sub>2</sub> solo	-	-	
15 (a)	NO <sub>2</sub> -NO	2,8	-	
15 (b)	NO <sub>2</sub> -NO	2,8	-	
16 (a)	HNO <sub>3</sub> -NO	-	0,0	
16 (b)	HNO <sub>3</sub> -NO	-	2,0	
16 (c)	HNO <sub>3</sub> -NO	-	4,0	
16 (d)	HNO <sub>3</sub> -NO	-	6,0	
17 (a)	HNO <sub>3</sub> solo	-	0,0	
17 (b)	HNO <sub>3</sub> solo	-	2,0	
17 (c)	HNO <sub>3</sub> solo	-	4,0	
17 (d)	HNO <sub>3</sub> solo	-	6,0	

Etapa óxidos de nitrógeno				Propiedades de la pulpa des pués de etapa de oxígeno.	
pulpa)	HNO <sub>3</sub> (% en la pulpa)	NO (kg/cm <sup>2</sup> relativos)	Temp. °C.	Kappa	Viscosidad (cps)
3	-	7	100	10,4	17,9
3	-	7	75	12,4	21,4
	-	-	-	22,4	17,2
3	-	7	100	13,1	21,6
3	-	7	75	15,0	21,7
	0,0	7	100	21,4	16,7
	2,0	7	100	16,6	18,7
	4,0	7	100	11,1	17,2
	6,0	7	100	7,8	13,2
	0,0	-	100	21,2	17,0
	2,0	-	100	19,3	17,8
	4,0	-	100	22,3	18,1
	6,0	-	100	21,5	17,5



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para blanquear material lignocelulósico, caracterizado porque comprende las etapas de: (1) tratar el material lignocelulósico en un medio acuoso con una mezcla de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno, estando el componente óxido nítrico en exceso molar; (2) lavar el material tratado con agua; y (3) tratar el material lavado con material alcalino en presencia de agua.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con una mezcla de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno se efectúa en una pulpa de material lignocelulósico en agua a una consistencia de 3 - 65 % en peso, preferentemente 20 - 50 % en peso.

15 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con una mezcla de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno emplea dióxido de nitrógeno en proporciones de 0,5 - 10,0 % en peso, preferentemente 2,0 - 4,0 % en peso, basado en el peso del material lignocelulósico.

20 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con una mezcla de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno se efectúa por adición de una cantidad medida de oxígeno o gas que contiene oxígeno al material lignocelulósico en un medio acuoso, seguido por adición de óxido nítrico en una cantidad en exceso de cuatro veces los moles de oxígeno añadidos.

25 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con una mezcla de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno se efectúa por adición de una cantidad medida de óxido nítrico al material lignocelulósico en un medio acuoso, seguido por adición de suficiente oxígeno o gas que

30

contiene oxígeno de modo que la cantidad medida de óxido nítrico añadida ésta en exceso de cuatro veces los moles de oxígeno añadidos.

5 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con una mezcla de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno se efectúa añadiendo una cantidad medida de dióxido de nitrógeno al material lignocelulósico en un medio acuoso, seguido por adición de un exceso de óxido nítrico en una base molar.

10 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con una mezcla de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno se efectúa por adición de una cantidad medida de ácido nítrico al material lignocelulósico en un medio acuoso, seguido por adición de un exceso de óxido nítrico en una base molar.

15 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material lignocelulósico tratado alcalinamente se hace reaccionar en un medio acuoso con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno bajo presión supra-atmosférica.

20 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con una mezcla de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno va precedido de un tratamiento en un medio acuoso alcalino con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno bajo presión supra-atmosférica.

25 10<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento del material lignocelulósico va seguido de lavado y tratamiento con dióxido de cloro en un medio acuoso.

30 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el tratamiento del material lignocelulósico

co va seguido por extracción con hidróxido de metal alcalino acuoso y tratamiento del material lignocelulósico tratado alcalinamente con dióxido de cloro en un medio acuoso.

5 12<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca  
racterizado porque comprende las etapas adicionales de: (a) la-  
var el material lignocelulósico con agua; (b) tratar el mate-  
rial lavado con cloro en un medio acuoso; (c) extraer el mate-  
rial clorinado con un hidróxido de metal alcalino acuoso; y (d)  
10 tratar el material extractado con dióxido de cloro en un medio  
acuoso.

13<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca  
racterizado porque el tratamiento del material lignocelulósico  
va seguido por lavado con agua y tratamiento con hipoclorito al  
calino acuoso.

15 14<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 8, ca  
racterizado porque el tratamiento del material lignocelulósico  
va seguido de las etapas siguientes: (a) lavar el material lig-  
nocelulósico con agua; (b) tratar el material lavado con cloro  
en un medio acuoso; (c) extraer el material clorinado con hidró-  
20 xido de metal alcalino acuoso; y (d) tratar el material extrac-  
tado con dióxido de cloro en un medio acuoso.

15<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 8, ca  
racterizado porque la etapa (b) de la reivindicación 14 se efec-  
túa por tratamiento con dióxido de cloro en un medio acuoso.

16.- Procedimiento para blanquear material ligno-  
celulósico, tal y como queda sustancialmente descrito en la pre-  
sente Memoria.

5 Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máqui-  
na por una sola cara.

Madrid 31 DIC. 1976  
CANADIAN INDUSTRIES LIMITED.

GOMEZ ACEBA Y MUÑOZ  
S. L. Hermanos L. Gomez Aceba

