



19 ES	21	NUMERO	10 A1
		452.669	
		FECHA DE PRESENTACION	
		23-10-76	

**CONCEDIDA**

**PATENTE DE INVENCION**  
**26 ENE. 1978**



50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
49197	24-10-75	Grecia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	68B	

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS AGRICOLAS CELULOSICOS PARA OBTENER PRODUCTOS UTILES TALES COMO PASTA DE PAPEL, CELULOSA DE LA PUREZA DESEADA Y AZUCARES FERMENTABLES"

71 SOLICITANTE (S)

1) GEORGE N. VALKANAS; 2) DEMETRIUS G. ECONOMIDIS y 3) EMMA-  
NUEL G. KOUKIOS Brev. AL/CMS  
VA 1092/31

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1) 14 Constantinopoleos Street, Amaroussion, 2) 7 Agiouthoma  
Street, Amaroussion y 3) 14 Ilision Street, Atenas, todos en  
Grecia.

72 INVENTOR (ES)

George N. Valkanas, Demetrius G. Economidis, Emmanuel G. Kou-  
kios y Constantina G. Valkanas

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 64.230)

Este invento se refiere a un nuevo método original para la utilización beneficiosa de subproductos agrícolas celulósicos. Se refiere particularmente a un nuevo método original para la utilización beneficiosa de paja con el fin de producir productos útiles tales como pasta de papel (llamada en lo que sigue pasta), celulosa de grado de pureza deseables y azúcares fermentables. El presente invento se refiere especialmente a un procedimiento para producir el producto celulósico (pasta o celulosa pura) y los azúcares fermentables de un modo simultáneo, es decir haciendo que cada producto sea una parte de la materia prima, de calidad y rendimiento óptimos, de manera que sea sustancial el grado de utilización de la paja y se produzcan muchos materiales necesarios tales como papel, calidades de celulosa y azúcares fermentables apropiados para cultivar proteínas celulares individuales para alimentación de ganado y utilización humana. El presente invento, dejando aparte su valor tecnológico, tiene importancia económica y social considerable, ya que los subproductos celulósicos son producidos anualmente en cantidades enormes, de aproximadamente 60-70% en peso de los productos agrícolas que se producen anualmente.

En un gran número de estos subproductos agrícolas la celulosa es de buena calidad y, de acuerdo con el presente procedimiento, puede obtenerse con elevado rendimiento y alta pureza o en la forma de productos industriales ampliamente utilizados juntamente con los otros constituyentes que contiene. Con tal utilización ampliamente adoptada, el ciclo de asimilación puede convertirse en un manantial de máxima importancia de materiales para aliviar al mundo de sus

cruciales necesidades. Esto puede dar como resultado además una mejor utilización de la productividad de nuestro planeta con una distribución más justa.

5 Las pajas de cereales constituyen una parte principal en los subproductos agrícolas que crecen anualmente, constituyendo en magnitud aproximadamente el doble en peso de los cereales. Son de interés principal, según el presente invento y por otras razones que resultarán evidentes en lo que sigue, variedades de paja procedentes del trigo, de la  
10 cebada y del arroz, que muestran el análisis principal que se reproduce en la siguiente tabla.

Tabla

15	Consistencia de la paja, % (en peso/peso)	Trigo	Cebada	Arroz
	Pentosanos	22 - 25	25 - 27	23 - 26
	Hemicelulosas <sup>ⓧ</sup>	19	15	-
	Alfa-celulosa	38 - 41	40 - 41	42 - 44
20	Lignina	15 - 17	17 - 18	12 - 14
	Genizas	6 - 7	3 - 5	14 - 16

<sup>ⓧ</sup>polisacáridos distintos de la alfa-celulosa, resistentes a la hidrólisis.

25 De acuerdo con el presente procedimiento, la paja es sometida a una hidrólisis parcial o completa de los pentosa  
nos que contiene, de manera tal que del producto de hidróli  
sis consiste esencialmente en azúcares individuales puros y  
en un residuo sólido que es apropiado para la producción de  
30 pasta química de alta calidad o celulosa de elevados grados

de calidad. La hidrólisis parcial, al ser combinada con la producción de pasta química, ha de satisfacer un buen número de requisitos. El producto celulósico de hidrólisis deberá conducir a una pasta de calidad y esto, cosa que es bien sabida por los especialistas en el sector, depende de muchos factores, la mayor parte de las veces controvertidos. Así, la calidad de la pasta depende básicamente de la estructura de las fibras celulósicas pero también de la presencia de hemicelulosas que mejoran sustancialmente las propiedades para conversión en pasta. Esto en el caso de pasta procedente de paja es también de importancia fundamental para conservar la estructura de las fibras. Es sabido que las fibras de paja son bastante cortas, con una longitud media de 1 - 1,5 mm, comparada con una longitud media de 4 - 5 mm para fibras de madera; por otro lado, las fibras de paja manifiestan una mejor orientación y coherencia, es decir, cualidades que, en la presencia de hemicelulosas, corrigen el defecto del corto tamaño y se produce finalmente una pasta de alta calidad.

Se sabe que las pajas de cereales son ricas en pentosanos que si permanecen en la pasta final, afectan desfavorablemente su calidad. Así, los pentosanos deberán ser eliminados antes de convertir en pasta, pero al mismo tiempo asegurando la calidad de residuo celulósico en condiciones que satisfagan todo lo que antes se ha mencionado. Adicionalmente, los pentosanos necesitan ser hidrolizados para formar azúcares individuales de modo cualitativo y dar una calidad apropiada para procedimientos de fermentación. De acuerdo con lo que antecede el tratamiento de hidrólisis deberá ser selectivo y esto constituye uno de los objetos fun

damentales de este invento. De acuerdo con el presente método, la hidrólisis selectiva es catalizada por ácidos y se realiza preferiblemente bajo presión a temperaturas por encima de 100°C. La concentración del catalizador ácido es mantenida baja y la temperatura es seleccionada de manera tal que el tratamiento de hidrólisis se realiza durante corto tiempo entre 10 y 120 minutos. En calidad de catalizadores son apropiados todos los ácidos orgánicos e inorgánicos fuertes, tales como por ejemplo ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico ( $HNO_3$ ), ácido perclórico ( $HClO_4$ ), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ),  $SO_2$  acuoso, ácido cloroacético ( $ClCH_2COOH$ ), ácido para-toluenosulfónico ( $p-CH_3-C_6H_4-SO_3H$ ). Entre los catalizadores antedichos los ácidos HCl,  $H_3PO_4$  y  $HNO_3$  y sus mezclas proporcionan mejores resultados con respecto a la calidad de los azúcares de hidrólisis. El ácido fosfórico es un medio nutritivo en la fermentación de los azúcares mientras que el catalizador ácido nítrico es útil debido a que en la fermentación se convierte en una sal nitrogenada nutritiva y debido a que produce vestigios de productos de oxidación parcial útiles en el proceso de fermentación. La concentración de los catalizadores ácidos es mantenida entre 0,1 y 1% y la temperatura lo es entre 100 y 160°C y preferiblemente entre 130 y 150°C.

El catalizador ácido es del tipo ácido general, es decir, depende de la concentración molecular del ácido y no de su "normalidad". Esto explica las diferencias de acción, relacionadas con productos entre HCl y  $H_2SO_4$ , lo cual prueba que el HCl es un mejor catalizador. Las ventajas del HCl sobre el  $H_2SO_4$  son debidas a diferencias en el porcenta

je ponderal entre los dos ácidos para la misma actividad catalítica y a que la solución de azúcares, en usos de fermentación, acepta mejor los cloruros que los sulfatos. El rendimiento de las soluciones de azúcares en proteínas celulares individuales, por ejemplo con *Candida utilis*, asciende a 60 - 65% en peso de los azúcares consumidos. Los máximos rendimientos se obtienen después de hidrólisis con HCl ó HNO<sub>3</sub> ó H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Los resultados satisfactorios en la calidad fermentable de las soluciones de azúcares están correlacionados, de acuerdo con el presente invento, con la producción de un residuo celulósico de buena calidad. Esto da lugar a otro logro básico en este procedimiento mediante el cual un método continuo y bidireccional está coordinado de manera tal que las dos diferentes operaciones, a saber la producción de azúcares fermentables y la producción de pasta química, se realizan bien. Estos productos tienen la misma importancia económica de manera que sólo podría tener éxito una perfección en la producción en ambas direcciones. Una pasta de calidad se deriva del residuo celulósico después del tratamiento de hidrólisis produciendo 15 - 23 % en peso de azúcares. El máximo porcentaje permitido de azúcares es una condición preferente ya que los azúcares dan lugar a productos útiles. Otros factores que influyen sobre la hidrólisis son la temperatura y la presión de transformación. El tratamiento de hidrólisis a temperaturas entre 120 y 140°C es completado en breve tiempo, entre 10 y 60 minutos, y debido a esto y al tratamiento bajo presión, son conservadas las estructuras de las fibras celulósicas y de las hemicelulosas. Los rendimientos de azúcares después del tratamien-

to de hidrólisis como anteriormente son independientes de la temperatura de transformación con los siguientes resultados de análisis: xilosa 67 - 75%, arabinosa 10 - 18%, mannososa 1 - 5%, glucosa 5 - 12% y galactosa 2 - 4%. Esta mezcla de azúcares es un medio nutritivo muy apropiado en la producción de alimentos proteínicos, cuyos azúcares individuales son consumidos al final, excepto la arabinosa. Este azúcar de excepción, aunque se resiste a la fermentación, no actúa de ningún modo en calidad de inhibidor. En las condiciones antedichas se produce algo de furfural juntamente con los azúcares que en la solución final de azúcares constituyen 0,02 - 0,25 gramos/litro. Los antedichos azúcares individuales son los productos de hidrólisis completa de los pentosanos y en un pequeño grado los productos de hidrólisis de hemicelulosas. Después de esto, el residuo celulósico para convertir en pasta tiene la composición: alfa-celulosa 52%, lignina 23%, hemicelulosas 12%, otras 13%.

Se ha descubierto también que el residuo celulósico puede ser utilizado con éxito, en condiciones específicas, en la producción de pasta química; en particular se han desarrollado métodos para la producción de todos los tipos comerciales básicos de pasta, es decir KRAFT, SULFITO y KRAFT modificado, que se caracterizan por buenas propiedades mecánicas, idoneidad para la fabricación de papel y compatibilidad en la fabricación de papel con los mismos o diferentes tipos de pasta de madera. Los presentes métodos son sustancialmente diferentes de los procedimientos de tratamiento y la tecnología utilizados en la producción de pasta a partir de madera y, por lo que se sabe, no han sido em

pleados anteriormente en esta forma ni en tal relación para la producción de pasta a partir de esta calidad especial de paja previamente hidrolizada. La paja previamente hidrolizada, que es el material de partida para la producción de pasta de acuerdo con el presente invento, tal como se ha expuesto anteriormente, es un material enteramente diferente de la madera y un material sustancialmente diferente de la paja y de otras calidades de paja previamente hidrolizada que son conocidas, las cuales por conversión en pasta producen pasta de celulosa regenerada "rayon" o pasta de papel de baja calidad.

En el presente nuevo material de partida del presente invento las fibras celulósicas son mantenidas en su estado natural sin fragmentación de las moléculas de celulosa ni perturbación en la orientación de las fibras.

El presente tratamiento de hidrólisis previa es muy satisfactorio de manera que el producto previamente hidrolizado, en cuanto al grado de polimerización, es similar a la paja de partida, con 800 - 820 unidades de glucosa, en comparación con grados de polimerización de 500-600 unidades de glucosa que se obtienen a partir de otros tratamientos de hidrólisis no especiales de la paja. Los contenidos de celulosa y de lignina son sustancialmente mayores, ascendiendo a 50 - 54% y 22 - 24% en peso, respectivamente, mientras que los otros constituyentes, tales como las hemicelulosas, están presentes en cantidades casi normales. Así, en la producción de pasta se requieren condiciones severas en lo que concierne a la necesidad de conservar las calidades y las cantidades de alfa-celulosa y hemicelulosas. Por lo tanto, los métodos clásicos de conversión en pasta no

son apropiados para utilizarse en el presente caso en la forma en que son utilizados para la madera, pero, tal como se muestra en los ejemplos del presente invento, han sido sustancialmente revisados. El método KRAFT a causa del

5 rendimiento de penetración de la solución de tratamiento, para la producción de pasta de alta calidad, a partir de la paja previamente hidrolizada del presente invento, aparte de las condiciones de tratamiento especiales, necesita también una paja previamente hidrolizada más suavemente,

10 en 15 - 18% de azúcares simples. El método al sulfito y el método KRAFT modificado producen pasta de calidad excepcional a partir de paja previamente hidrolizada hasta en 20% de azúcares simples.

Se ha inventado también un nuevo método y especial al

15 cloro para la producción de pasta a partir de la presente paja previamente hidrolizada, que es enteramente diferente en relación con los otros métodos al cloro para formar pasta y en relación con el clásico método "POMILIO" para la producción de pasta a partir de paja. De acuerdo con el

20 presente método el tratamiento al cloro es subsiguiente a la útil hidrólisis previa ácida sin necesidad de lavar con álcalis entre medias. Así, el presente método tiene menos operaciones de tratamiento y a pesar de su realización muy simplificada proporciona impresionantes resultados en cuanto

25 al rendimiento y a la calidad de la pasta. La paja previamente hidrolizada tal como se recibe, después de comprimir y purgar la solución de azúcares, con un contenido de humedad entre 60 y 100% de materia seca, es sometida directamente al tratamiento al cloro por introducción de cloro

30 gaseoso. El cloro es absorbido con facilidad en cantidades

entre 18% y 23%, en peso, con relación a la paja previamente hidrolizada en una reacción que, si bien es exotérmica, es controlada con facilidad en temperaturas entre 30° y 40°C.

5           La absorción de cloro conduce a la formación de cloro-  
ligninas de color rosa, cuya coloración al final de la reac-  
ción se extiende homogéneamente por toda la masa clorada.  
Por lo tanto, el desarrollo de la coloración rosa puede  
ser utilizado para vigilar el método de cloración. Otra  
10           ventaja importante de utilizar el presente método al cloro  
para convertir en pasta la presente paja previamente hidro-  
lizado consiste en que, incluso con hidrólisis previa para  
formar azúcares simples en un 20 a 23% en peso de la paja  
inicial, se obtiene paja de excepcional calidad.

15           La deslignificación por cloro es muy eficaz y, tal co-  
mo fue desarrollada por Pomilio y otros, es un método espe-  
cial para la conversión de paja en pasta. Estos métodos  
de conversión en pasta al cloro, no obstante, están acompa-  
ñados perniciosamente de la liberación de cantidades sus-  
20           tanciales de ácido clorhídrico que hacen al tratamiento de  
naturaleza ácida, en que la paja hidrófoba es mucho más re-  
sistente y puede soportar mejor estas condiciones que la  
paja previamente hidrolizada. Por lo tanto, el caso presen-  
te requiere una utilización diferente del reactivo cloro pa-  
25           ra una deslignificación selectiva sin deteriorar la estruc-  
tura de las fibras y de las hemicelulosas. Después de ex-  
tensos estudios sobre las actuales posibilidades de los mé-  
todos de tratamiento, se obtuvo éxito al desarrollar un mé-  
todo y condiciones de tratamiento especiales que satisfa-  
30           cían todos los requisitos antedichos. El presente método

especial consiste en introducir el cloro dentro de reactores horizontales que giran lentamente o dentro de reactores verticales agitados lentamente hasta que el cloro sea absorbido homogéneamente en cantidades de aproximadamente 20% en peso con respecto de la paja previamente hidrolizada.

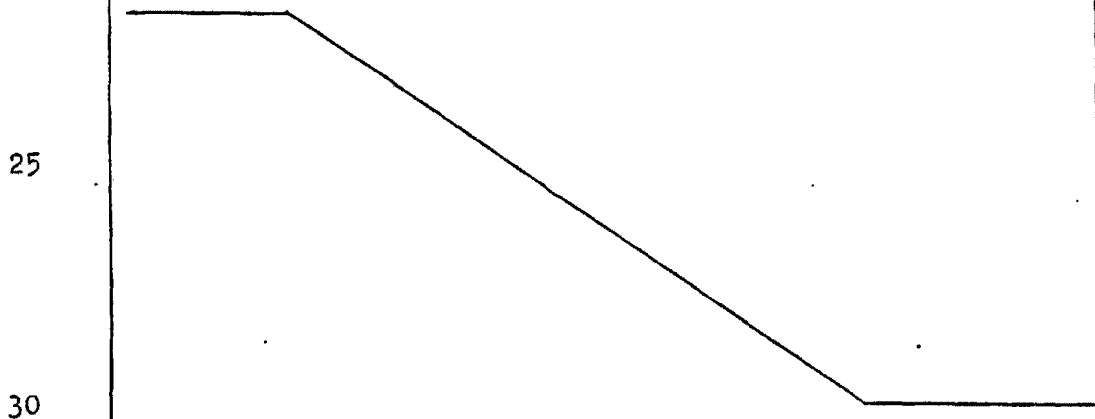
Después de obtener una cloración satisfactoria y homogénea, la masa tratada es lavada sucesivamente con agua, con solución al 2% de hidróxido de sodio y nuevamente con agua. La cloración dura 30 - 60 minutos y los subsiguientes lavados deberán ser rápidos, utilizando grandes volúmenes de agua. La paja previamente hidrolizada es introducida dentro de los reactores de cloración en la forma de una masa hidrófila comprimida y no requiere un lavado previo con hidróxido de sodio diluido tal como ocurre en la práctica con la paja del procedimiento Pomilio. El rendimiento de pasta seca está entre 50 - 51% de la paja inicial.

Aunque se prefiere en el presente método, para la deslignificación con cloro, utilizar reactores horizontales o verticales, también es posible efectuar la cloración en torres en contracorriente con la paja que es introducida desde la parte superior del reactor. Se ha calculado que el tiempo de caída de la paja previamente hidrolizada desde la parte superior hasta la parte inferior, deberá ser reducido considerablemente, comparado con el clásico método de torre en el procedimiento Pomilio. Por otro lado, la introducción de cloro necesita cuidado especial y dilución con aire. En la línea de tales mejoras la pasta obtenida es satisfactoria tanto en calidad como en rendimiento.

Los tipos de pasta producidos de acuerdo con el trata-

5 miento especial antedicho manifiestan satisfactorias propiedades mecánicas y para fabricación de papel en comparación con las mejores de estas calidades que se producen a partir de madera. Además, las pastas son obtenidas con alta pureza y el tratamiento de decoloración, de acuerdo con la práctica industrial, sólo da como resultado 2 - 3% en peso de pérdidas, comparado con pérdidas de 6 - 10% para la pasta de paja "Pomilio" y de 5 - 8% para la pasta obtenida a partir de madera. Por lo tanto, el rendimiento de pasta mejora favorablemente entre la paja y la paja hidrolizada. En la siguiente tabla se dan ciertos resultados después de ensayar las características de fabricación de papel y las propiedades mecánicas de las pasta obtenidas a partir de paja previamente hidrolizada de acuerdo con el presente procedimiento.

10  
15  
20 De acuerdo con el presente método, aparte del éxito tecnológico del método de tratamiento, hay un beneficio sustancial debido a la producción de azúcares fermentables, un beneficio debido a la calidad de la paja, y un beneficio debido a la sustancial reducción de volumen de instalaciones industriales.



T A B L A

5	Método de formación de pasta	KRAFT		Al sulfito Alcalino		Cloro	
	Propiedades						
	Grado de batido (%SR)	40	60	40	60	40	60
10	Longitud de rotura	5800	6500	6000	7300	6900	8000
	Factor de estallido	30	56	28	45	26	48
	Factor de rasgado	70	52	65	40	73	45
	Número de pliegues	450	990	500	1100	780	1800
15	<p>La producción de pasta a partir de madera o paja, debido al material de partida y al volumen de los residuos producidos, requiere en general instalaciones industriales grandes, a causa de lo cual, y para obtener igualdad de <u>in</u>versiones, las amortizaciones son calculadas con respecto</p>						
20	<p>a largos períodos de idoneidad, es decir a condiciones que usualmente no son satisfechas. Adicionalmente, en la mayor parte de los países, la ley impone instalaciones para la <u>pu</u>rificación y evacuación en alto grado de los residuos produ</p>						
25	<p>cidos y para la recirculación de agua de refrigeración y de tratamiento, a causa de lo cual aumenta sustancialmente el costo de tratamiento y el de instalaciones.</p>						
30	<p>Empleando el presente invento, no existen estos acuciantes problemas. Los residuos industriales formados en total procedentes de ambas instalaciones de tratamiento, es decir las instalaciones de hidrólisis y de conversión en</p>						

5 pasta, reciben aproximadamente 30% de la materia orgánica en forma de desechos, 45 - 50% en peso, de los comunmente recibidos en los métodos clásicos de formación de pasta con madera o con paja. Además de esto, los desechos orgánicos producidos por este método contienen 60 - 70% de lignina, es decir tienen un elevado coeficiente o índice térmico, de modo que concentrando hasta 50% de sólidos se queman con facilidad en incineradores ordinarios. En el presente método al cloro, en especial en el lavado con álcalis de las 10 cloroligninas, precipita por acidificación lignina, con un rendimiento superior al 80% y en forma pura apropiada para evaluaciones según métodos conocidos para una variedad de utilizaciones. Así, de acuerdo con el presente invento, de 15 utilización aprovechable de paja, se obtiene, al final, una satisfactoria separación en los tres constituyentes parciales, a saber los pentosanos, la pasta y la lignina. Este resultado es una optimización en parte de la utilización de la paja y una optimización en parte de la reducción de la contaminación global.

20 Tal como se especifica, utilizando este invento, los requisitos de maquinaria básica para convertir en pasta son reducidos sustancialmente ya que el material de partida es concentrado en 25 - 30% y el tiempo de tratamiento es reducido en 35 - 40%. Por lo tanto, las instalaciones industriales 25 necesarias son reducidas en volumen en aproximadamente 50% en comparación con las necesarias para la clásica conversión de madera en pasta. Además, resulta factible un importante ahorro de agua debido a que los fluidos salientes de la instalación de fermentación de azúcar contendrán aproximadamente 30 1 - 3% de materia orgánica, lo cual constituye

un grado de pureza aceptable para utilizar estos fluidos salientes en operaciones de lavado de pasta. Con las mejoras antedichas, en el costo de tratamiento y en el costo de las instalaciones, el presente método se establece como la solución tecnológica original y beneficiosa para la amplia utilización de pajas de cereales.

El tratamiento de hidrólisis previa se puede llevar a cabo en un reactor vertical cuyo modo de carga sigue el método clásico, por ejemplo el método de cargar madera para la conversión en pasta. Alternativamente, pueden utilizarse reactores horizontales a través de los cuales son hechos pasar una serie de carros cargados de manera que la carga y la descarga del reactor es una operación rápida y no ocupa espacio del reactor. Después del tratamiento de hidrólisis previa, la paja previamente hidrolizada puede ser llevada a un depósito para purgar la solución de azúcares y luego a otro depósito para lavarla. Esto es seguido usualmente por una compresión a 20 - 30 atmósferas a partir de la cual la paja previamente hidrolizada es obtenida ventajosamente en forma de fardos con un contenido de humedad retenida de 40 - 50% en peso. El producto comprimido puede ser utilizado directamente para convertir en pasta. En el caso de la conversión en pasta al cloro, un lavado con álcalis con solución al 1 - 3% de NaOH antes de la compresión puede ser algunas veces ventajoso para mejorar el color de la pasta terminada.

En el procedimiento de hidrólisis, el agua utilizada constituye 5 a 8 veces el peso de la paja. Los azúcares así obtenidos de una hidrólisis de 15 - 23% después del necesario lavado del residuo celulósico forman soluciones que

contienen aproximadamente 1,2 - 2,5% de azúcares, mientras que para una utilización beneficiosa en fermentaciones son deseables concentraciones de azúcares más altas entre 4 y 6%. Se ha encontrado que las soluciones de azúcares pueden ser recirculadas hasta llegar a concentraciones de 7 - 8% en peso sin ninguna clase de pérdidas importantes de azúcares ni destrucción de la composición de azúcares.

En las instalaciones de hidrólisis previa, todas las superficies que entran en contacto con la solución de azúcares deberán ser resistentes a la acidez de las soluciones ya que las impurezas metálicas de Fe, Ni, Co, Mn, etc., cuando están en solución, inducen una inhibición de la fermentación para producir proteínas celulares individuales, es decir en utilizaciones para las que están previstos los azúcares de hidrólisis previa y constituyen una finalidad básica de emplear este invento. Todas las superficies metálicas en contacto con la solución necesitan ser cubiertas o revestidas por lo tanto con materiales cerámicos o con un material plástico apropiado para la finalidad.

En una adaptación parcialmente diferente del método de hidrólisis previa, el residuo celulósico, después de ser tratado en reactores discontinuos, es comprimido para producir una solución de azúcares de alta concentración de azúcar hasta de 5% en peso. La masa comprimida es lavada subsiguientemente con agua caliente y la nueva solución diluida de azúcares resultante, después de compresión, es recirculada como solución de tratamiento. Con tal sucesión es posible la producción de una solución concentrada de azúcares, y ello después de recircular una solución diluida de azúcares en que se hacen mínimas las pérdidas de azúcares,

a causa de la destrucción térmica.

En condiciones más intensas de temperatura o tiempo de tratamiento, la hidrólisis de la paja se desarrolla hasta un grado más alto que es característico y con el cual los azúcares reductores producidos ascienden a 29 - 31% del peso de la paja. Los residuos celulósicos después de esta severa hidrólisis muestran una cierta resistencia a hidrólisis adicional y resultan haber alcanzado una estructura estable, que, por análisis, se encontró que tenía la siguiente composición: alfa-celulosa 57%, hemicelulosas 10%, lignina 22%, otras 11%. La solución de azúcares así obtenida tenía la composición: xilosa 70,3, mannososa 2,1, ribosa 1,4, arabinosa 17,6, glucosa 6,8 y galactosa 1,8 y es especialmente apropiada para la producción de cultivos proteínicos. El residuo celulósico así obtenido no es demasiado apropiado para la transformación solamente en pasta con buenas características para la fabricación de papel. No obstante en mezclas 50 : 50 (en peso/peso) de esta pasta con pasta mecánica de madera se obtienen productos con excelentes propiedades para la fabricación de papel. Por otro lado, esta pasta preparada en condiciones selectivas puede ser muy pura en alfa-celulosa, con una pureza hasta de 95 - 96% en peso, que hace su calidad muy apropiada para la producción de celulosa regenerada ("rayon"), de celofán y de productos a base de celulosa sustituida.

De acuerdo con el presente método los productos finales obtenidos son pasta y cultivos proteínicos, en rendimientos aproximados de 43 - 51% y 18%, respectivamente, ambos cuyos productos se sabe que son productos básicos de alto valor en el mercado y mediante lo cual se alcanza una utilización

de la paja de 59 - 69% en peso que es el máximo grado de utilización conocido y que de ningún modo puede ser comparado con los resultados obtenidos en la utilización de paja por otros métodos. Si se considera también la lignina, el rendimiento maximizado total de productos que realmente se obtiene tiene el impresionante valor de 85% en peso con respecto a la paja seca inicial.

El invento es ilustrado por los siguientes ejemplos.

10 Ejemplo 1

En un aparato revestido interiormente con Teflon, que trabaja bajo presión y está equipado con instrumentos para el registro de temperatura y presión, que consiste en un reactor de 5 litros, un sistema progresivo para calentar la solución de agua para el proceso, y a continuación del reactor, un sistema de válvulas regulador de la presión y del caudal, y un intercambiador de grafito, se realizan tratamientos de hidrólisis previa de paja de trigo en las siguientes condiciones:

- 20 a) Dentro del reactor se disponen 0,8 kg de paja seca dentro de una jaula de Teflon y a través de esto se introducen 10 litros de una solución acuosa al 0,3% de HCl, bajo presión de 5 ÷ 5,5 atmósferas, a una temperatura de 145°C y en un caudal de 0,55 litros/minuto. Luego el reactor es purgado con vapor de agua seco, es llenado con agua caliente a una temperatura de 120 - 130°C y es purgado de nuevo con sistema seco y después de ello el residuo es retirado y comprimido a 25 kg/cm<sup>2</sup> para formar un producto con 45 - 50% de humedad en peso. A partir del aparato y de la prensa se recogió un total de 13,4 l
- 25
- 30

5        tros de solución que contenía 1,34% en peso de azúcares reductores, equivalente a una hidrólisis de paja de 23% en peso. La solución de azúcares tenía la siguiente composición: xilosa 74,3, mannososa 5,2, arabinosa 11,8, glucosa 5,9, galactosa 2,9%, y furfural 0,16 gramos/litro. El residuo celulósico tenía un peso en seco de 0,545 kg, es decir un rendimiento de 68,2% en peso y poseía la siguiente composición: alfa-celulosa 53,1, hemicelulosas 12,6, lignina 22,1, cenizas con materiales extraíbles 12,2%, y un grado de polimerización de 805 unidades de glucosa.

10        b) Dentro del reactor del aparato se dispusieron 0,8 kg de paja seca y se sometieron a tratamiento de hidrólisis tal como antes se describe, pero con una solución que contenía 0,5% de HCl a una temperatura de 145°C, introducida con un caudal de 0,95 litros/minuto. Después de purgar con vapor de agua, lavar con agua caliente, purgar nuevamente con vapor de agua, y comprimir el residuo, se recogieron 13,5 litros de solución que contenía 1,32% en peso de azúcares reductores, equivalente a una hidrólisis de paja de 22,7% en peso. El residuo celulósico tenía un peso en seco de 0,550 kg, es decir, 69,4% en peso de la paja original, y un grado de polimerización de 792 unidades de glucosa.

20        c) En un tratamiento de hidrólisis de 0,8 kg de paja seca tal como antes se describe con una solución al 0,3% de HCl, a una temperatura de 145°C y con un caudal de 1,0 litros/minuto se recogieron: una solución de azúcares que contenía 1,09% en peso de azúcares reductores, es decir un producto de hidrólisis de 18% en peso de la paja con

25

30

la siguiente composición: xilosa 74, mannososa 2,9, arabinosa 10,5, glucosa 9,7, galactosa 2,8% y furfural 0,15 gramos/litro, y un residuo celulósico de 0,565 kg de peso en seco, es decir el 70,7% en peso de la paja original con la siguiente composición: alfa-celulosa 52,0, hemicelulosas 13,8, pentosanos 5,0, lignina 21,8 y otras 12,4% y con un grado de polimerización de 820 unidades de glucosa.

#### Ejemplo 2

a) En un aparato que comprende un reactor de 5 litros, un sistema para calentar la solución de agua para el proceso, y en serie con él un sistema para regular el caudal y la presión y un intercambiador eficaz, se disponen 0,8 kg de paja de trigo dentro de una jaula de Teflon. En esto se introducen 10 litros de  $\text{HNO}_3$  (solución al 0,3%) a una presión de 5 - 5,5 atmósferas y a una temperatura de 145°C con un caudal de 0,48 litros por minuto. La solución mantenida en el reactor es purgada con vapor de agua, seguido por lavado con agua de 120 - 130°C y purgando nuevamente con vapor de agua. Se recogieron 13,6 litros de solución que contenía 1,30% en peso de azúcares reductores, lo cual corresponde a una hidrólisis de 22,8% en peso y un residuo de 0,540 kg de peso en seco. La solución de azúcares después de filtración y separación con vapor de agua para eliminar el furfural que contiene, tenía la composición: xilosa 71,2, mannososa 1,7, arabinosa 12,8, glucosa 11,0, galactosa 3,2%. Esta solución de azúcares a la que se añadieron los medios nutricios necesarios, se utilizó para la producción de un

cultivo proteínico con *Candida utilis*, y en un ciclo de crecimiento de 16 horas se obtuvo un rendimiento de levadura de 65%, de peso en seco, de los azúcares consumidos.

- 5 b) Después de un tratamiento como antes se menciona en el cual se utilizó para la hidrólisis una solución de ácido sulfúrico (al 0,5%) con un caudal de 0,8 litros/minuto, se obtuvieron 13,5 litros de solución de azúcares que contenía 1,29% en peso de azúcares reductores, o un producto de hidrólisis de 22,6% en peso, y un residuo sólido de 0,540 kg de peso en seco. En las mismas condiciones de hidrólisis, pero con una solución de 0,3% de ácido sulfúrico, se obtuvieron rendimientos de 18,5% de azúcares reductores y de 70,5% de residuo celulósico, con un grado de polimerización de 830 unidades de glucosa.
- 10
- 15

### Ejemplo 3

En el aparato que se ha descrito se dispusieron 0,8 kg de paja de trigo y se hidrolizaron previamente con 10 litros de solución al 0,5% de HCl a una temperatura de 140° C, con un caudal de 0,55 litros/minuto. Esto fue seguido por purgado con vapor de agua, lavado con agua caliente a 120-130° C y nuevamente purgado con vapor de agua. Los materiales se recogieron del reactor y la compresión del residuo dió un total de 13,6 litros de solución que tenía una concentración de azúcares reductores de 1,3% en peso, o equivalente a la hidrólisis de paja de 20,7%. El residuo celulósico era de 0,550 kg de peso en seco, es decir, el 68,8% en peso de la paja. En las mismas condiciones de tratamiento, excepto que el caudal de la solución era de 0,92 litros/minuto, se obtuvieron rendimientos de 15,5% de azúcares reductores y de

20

25

30

74,0% de residuo celulósico. Una solución de azúcar procedente de experimentos tal como el antedicho fue filtrada, tratada con vapor de agua para eliminar el furfural que contenía, y utilizada como medio nutricio para un cultivo de *Candida utilis*. El ciclo de crecimiento fue de 16 horas y el rendimiento de cultivo de proteínas secas de 64,5% con respecto a los azúcares consumidos.

#### Ejemplo 4

En un aparato tal como se ha descrito se dispusieron 0,8 kg de paja de trigo seca, parcialmente hidrolizada de acuerdo con el ejemplo la utilizando la solución de azúcares obtenida en este ejemplo (13,4 litros) como solución de tratamiento, después de corregir su contenido de HCl a 0,3% en HCl. La solución a 80-85° C fue calentada rápidamente hasta 145°C e introducida con un caudal de 0,56 litros/hora. Procediendo como en el ejemplo la se obtuvieron 15 litros de solución que contenía 2,28% en peso de azúcares reductores y un residuo sólido de 0,580 kg de peso en seco. Después de recircular dos veces más la solución que contenía más de 2,28% de azúcares reductores, que al abandonar el intercambiador estaba en cada caso a 80-85°C, fue calentada hasta 145°C, y utilizada para la hidrólisis de 0,8 kg de paja seca, y se obtuvieron finalmente 20 litros de solución con un contenido de azúcares reductores de 4,65% en peso. El residuo celulósico fue obtenido con rendimientos de 72,2% y 73,5% respectivamente, y se encontró que ambos residuos eran de composición correcta. Una cantidad de la solución de azúcares concentrada antedicha fue diluída hasta 2,3% de azúcares reductores, filtrada, separada con vapor de agua

para eliminar furfural, y utilizada como medio nutricio para producir un cultivo proteínico (*Candida utilis*). El ciclo de crecimiento fue de 15 horas, el rendimiento de levadura seca de 64,5% y los azúcares fueron consumidos en aproximadamente 90%.

#### Ejemplo 5

a) En un autoclave de 5 litros, revestido con Teflón y equipado con un agitador y un serpentín de refrigeración interna, se dispusieron 0,5 kg de paja de trigo seca y 4 litros de solución al 0,5% de HCl. El conjunto es calentado, con agitación, hasta 130°C en el espacio de 20 minutos y es mantenido a esa temperatura durante 20 minutos con agitación, y luego es enfriado rápidamente. El producto del autoclave fue purgado de solución y la porción sólida fue lavada con 2 litros de agua caliente a 60-70°C, purgada de nuevo y luego comprimida a 25 kg/cm<sup>2</sup>. En total se recogieron 5,5 litros de solución que contenía 2,0% de azúcares reductores en peso, o un producto de hidrólisis de 21%, y 0,355 kg de residuo de celulosa seco, es decir 70,0% en peso de la paja original. La solución de azúcar tenía la siguiente composición: xilosa 74,3, mannososa 5,2, arabinosa 11,8, glucosa 5,9, galactosa 2,9%, en peso, y furfural 0,13 gramos/litro.

b) En el autoclave antedicho se disponen 0,8 kg de paja y 4 litros de solución al 0,3% de HCl. El conjunto es calentado hasta 135°C en 20 minutos y es mantenido a esa temperatura durante 20 minutos más. El producto es comprimido a 25 kg/cm<sup>2</sup> para producir en total 3,5 litros de solución que contiene 3,2% de azúcares reductores simples

(hidrólisis 16%). El producto comprimido es lavado con 4 litros de agua caliente (70°C), con agitación, y es comprimido a 25 kg/cm<sup>2</sup>. Se obtuvieron 3,6 litros de solución diluída de azúcares que contenía 0,9% de azúcares reductores simples.

5

c) De acuerdo con un tratamiento como arriba se describe, el autoclave es cargado con 0,8 kg de paja seca y los 3,6 litros de solución diluída de azúcares del ejemplo 5b, después de añadir 0,5 litros de agua, y solución de ácido clorhídrico de manera que la solución del proceso contenga 0,3% de HCl en peso. Después de tratamiento en caliente a 135°C como antes se indica, el producto es comprimido a 25 kg/cm<sup>2</sup> produciendo 3,6 litros de solución de azúcares con 4,25% de azúcares reductores (hidrólisis 16%). El residuo sólido es lavado con 4 litros de agua caliente (a 70°C) con agitación, y es comprimido nuevamente a 25 kg/cm<sup>2</sup> para producir 3,8 litros de solución diluída de azúcares que contiene 1,00% de azúcares reductores simples. Esta solución diluída, después de recirculación, proporciona soluciones concentradas de azúcares.

10

15

20

#### Ejemplo 6

Con el autoclave del ejemplo 5 se llevaron a cabo una serie de experimentos de hidrólisis, con 0,5 kg de paja de trigo seca, cada vez en condiciones diferentes de tratamiento, obteniéndose los siguientes resultados:

25

a) El tratamiento de hidrólisis se llevó a cabo con 4 litros de solución al 0,5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 130°C, de acuerdo con un método que consiste en calentar hasta 130°C en 20 minu-

30

- 5 tos y mantener a esa temperatura durante 60 minutos con agitación. Después de purgar la solución, lavar y comprimir el residuo sólido, se obtuvieron 5,65 litros de una solución con 2,05% en peso de azúcares reductores, y un producto sólido de 0,330 kg de peso en seco y con 40-45% en peso de humedad. El tratamiento igual que en el ejemplo 6a) en todos los aspectos, excepto en la intensidad o concentración catalítica de la solución, que fue reducida a 0,3% en  $H_2SO_4$ , proporcionó una solución que
- 10 contenía 1,30% de azúcares reductores y un residuo celulósico con un peso en seco de 0,352 kg y un contenido de humedad de 45-50% en peso. Una cantidad de las antedichas soluciones de azúcares, que contenían 1,8% de azúcares reductores, fue utilizada como medio nutricio en la
- 15 producción de un cultivo proteínico. El ciclo de crecimiento fue de 18 horas y el rendimiento de levadura seca fue de 61% de los azúcares consumidos, de los que se utilizó el 87%.
- 20 b) El tratamiento de hidrólisis se llevó a cabo con 4 litros de solución al 0,5% de  $HClO_4$  pero en todos los otros aspectos de acuerdo con el ejemplo 6a). Se obtuvieron 5,63 litros de soluciones de azúcares que contenían 2,03% de azúcares reductores y 0,350 kg de residuo celulósico seco con un contenido de humedad de 40-45% en peso, y un
- 25 grado de polimerización de 825 unidades de glucosa.
- 30 c) El tratamiento de hidrólisis previa se llevó a cabo con 4 litros de una solución al 0,35% de  $HNO_3$ , siendo el resto de acuerdo con el ejemplo 6a). Se obtuvieron 5,6 litros de solución que contenía 2,08% de azúcares reductores y un residuo celulósico de 0,340 kg de peso en seco,

con un contenido de humedad de 50% en peso, y un grado de polimerización de 810 unidades de glucosa.

- 5 d) El tratamiento de hidrólisis previa se realiza con 4 litros de solución de ácido fosfórico 0,5 M y por lo demás tal como se describe en el ejemplo 6a). Se obtuvieron 5,6 litros de solución de azúcares que contenía 2,05% de azúcares reductores simples y un residuo celulósico de 0,340 kg de peso en seco, y tenía un contenido de humedad de 50%, y un grado de polimerización de 825 unidades de glucosa.
- 10

#### Ejemplo 7

En cada uno de 5 matraces con una capacidad de 5 litros provistos de condensadores de reflujo, designados como I, II, III, IV, y V, se dispusieron 0,5 kg de paja de trigo y 4 litros de solución de tratamiento. La clase y la concentración de los catalizadores empleados fueron: matraz I, HCl 0,5 M; II, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 M, III, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M; IV, HClO<sub>4</sub> 0,5 M; y V, HNO<sub>3</sub> 0,5 M. Todos ellos fueron calentados hasta ebullición y a las horas segunda y tercera se tomaron muestras (I-2, I-3, en donde los números 2 y 3 indican las horas de ebullición en que se tomaron las muestras) y se examinaron en cuanto al contenido de azúcares, a partir de lo cual se obtuvo la conclusión de que el grado de hidrólisis, referido a la paja inicial (%) era:

15

20

25

I-2	17,8%	II-2	7,3%	III-2	16,7%	IV-2	17,1%	V-2	17,9%
I-3	23,9%	II-3	10,9%	III-3	23,1%	IV-3	22,9%	V-3	23,4%

Con los antedichos resultados se mostró, tal como se observó también en el tratamiento de hidrólisis a temperaturas más altas (ejemplos 1, 2 y 5), que la catálisis ácida

30

es del tipo molecular, es decir dependiente de la concentración molecular y no de la concentración de iones hidrógeno. Las soluciones de azúcares, de acuerdo con sus tiempos de ebullición y el grado resultante de solubilización, tenían la composición encontrada en los ejemplos precedentes. Se estudió además la intensidad o concentración catalítica de los ácidos  $H_3PO_4$ ,  $ClCH_2COOH$ ,  $p-CH_3-C_6H_4-SO_3H$ , que en 3 horas de ebullición dió respectivamente hidrólisis de 23,0, 22,2 y 21,9%. Con una solución de  $SO_2$  0,5 M en un experimento, en el autoclave a  $100^\circ C$ , en 3 horas, se produjeron azúcares correspondientes a 22,0% de hidrólisis.

#### Ejemplo 8

En el autoclave del ejemplo 5, procediendo tal como se describe en ese ejemplo, pajas de cebada y de arroz y una variedad de alfalfa fueron sometidas a hidrólisis previa en las siguientes condiciones y con los siguientes resultados:

a) 0,5 kg de paja de cebada fueron sometidos a tratamiento de hidrólisis previa con una solución al 0,5% de HCl a  $130^\circ C$  en condiciones tales que el calentamiento a  $130^\circ C$  necesitó 20 minutos y la solución fue mantenida a esa temperatura con agitación durante 30 minutos. Después de purgar, lavar y comprimir el producto sólido se obtuvieron 5,7 litros de solución que contenía 1,90% en peso de azúcares reductores, igual a un rendimiento de 21,6% de hidrólisis y un residuo celulósico de 0,335 kg en seco con un contenido de humedad de 45% en peso. El residuo celulósico tenía la siguiente composición: alfa-celulosa 52,3, hemicelulosas 13,4, ligninas 24,0, cenizas y porciones extraíbles 10,3%. Se encontró que la solución

de azúcares era apropiada para el crecimiento de microorganismos productores de proteínas.

5 b) 0,5 kg de paja de arroz fueron tratados para hidrólisis parcial con 4 litros de solución al 1,3% de HCl a 100°C. Después de poner en ebullición durante 2 horas el grado de hidrólisis para formar azúcares reductores fue de 21,0% referido a la paja. El residuo sólido fue purgado, lavado con 2 litros de agua caliente, purgado de nuevo y comprimido a 25 kg/cm<sup>2</sup>. Las soluciones combinadas dieron un total de 5,6 litros y contenían 1,87% en peso de azúcares reductores; el residuo sólido era de 10 0,325 kg de peso en seco y tenía la composición: alfa-celulosa 50,8, hemicelulosas 13,1, lignina 25,0, cenizas y porciones extraíbles 11,1%. Se encontró que la 15 solución de azúcares examinada era muy apropiada para fermentación con el fin de producir proteínas.

20 c) 0,5 kg de alfalfa (peso en seco) fueron hidrolizados con 4 litros de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1,5% a 100°C. Después de poner en ebullición durante 3 horas, el residuo sólido fue purgado, lavado con 2 litros de agua caliente y comprimido para formar un producto celulósico de 0,330 kg de peso en seco; el contenido de alfa-celulosa de ese residuo fue de 50,8% en peso.

#### 25 Ejemplo 9

En el autoclave del ejemplo 5 se dispusieron 0,5 kg de paja de trigo y se sometieron a hidrólisis previa, para producir un producto sólido estable y resistente. Esto se 30 logró con 4 litros de solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 0,5% que fue calentada a 150°C en 25 minutos, mantenida a esa temperatura

durante 20 minutos con agitación, seguido por enfriamiento rápido. Después de purgar, lavar con 2 litros de agua caliente y comprimir el residuo sólido a  $25 \text{ kg/cm}^2$ , se obtuvieron 5,6 litros de solución que contenía 2,67% en peso de azúcares reductores, correspondiente a 30,0% de hidrólisis, y un residuo sólido de 0,310 kg de peso en seco o 62% en peso de la paja cargada. La solución de azúcares tenía la siguiente composición: xilosa 67,0, mannososa 1,1, arabinosa 18,0, glucosa 11,7, galactosa 2,2% y furfural 0,243 gramos/litro; el producto sólido tenía la composición: alfa-celulosa 57,0, hemicelulosas 10,9, lignina 22,1, cenizas y porciones extraíbles 11,0%. Prolongando el tiempo de calentamiento a  $150^\circ\text{C}$ , se obtuvieron los siguientes resultados: después de 10 minutos - azúcares de hidrólisis 29,2% y residuo celulósico 63% respecto de la paja cargada; después de 30 minutos - azúcares de hidrólisis 30,6% y residuo celulósico 61,2% respecto de la paja cargada. El residuo celulósico, prolongando el tiempo de calentamiento a  $150^\circ\text{C}$  desde 10 a 30 minutos, manifestó un pequeño cambio de rendimiento, que disminuyó sólo en 1,8%; éste había alcanzado, por lo tanto, una estructura bastante estable, resistente a la hidrólisis. Con las anteriores variaciones en las condiciones de tratamiento, los cambios de composición fueron: alfa-celulosa 57,5% ----> 57,0, hemicelulosas 11,6 ----> 10,8, porciones extraíbles 7,4 ----> 7,2, lignina 22,5 --> 23,0, cenizas 5,2 ----> 5,8%.

#### Ejemplo 10

En un autoclave con una capacidad de 5 litros se cargaron 0,8 kg de paja previamente hidrolizada (procedente de hidró

lisis para formar azúcares en 18%, ejemplos 1 y 2) juntamente con 4 litros de solución para formar pasta con la siguiente composición: 0,120 kg de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , y 0,040 kg de NaOH, para la producción de pasta al sulfito alcalino. La

5 paja previamente hidrolizada es mantenida dentro de dos placas que tienen orificios para la circulación de la solución, de una manera tal que la pasta está cubierta permanentemente de modo completo con solución. Luego el conjunto es calentado en 2 horas a 160°C y mantenido durante 6 horas más

10 a esa temperatura. Después de enfriar, la pasta es separada y lavada con exceso de agua, luego es sometida a batido en un molino para separar las fibras y después es hecha pasar a través de un diafragma para separar las porciones no tratadas, que representan 3% en peso, las cuales, tras ser

15 recogidas, fueron recirculadas. La pasta fue obtenida con un rendimiento de 42% de la paja inicial o un rendimiento de 59% sobre la paja previamente hidrolizada y tenía un índice de permanganato de 15,0, correspondiente a un contenido de lignina de 3,6% en peso; después de ensayar, se

20 encontró que la pasta tenía muy buenas propiedades mecánicas y para fabricación de papel. La producción de pasta de acuerdo con lo que antecede, pero calentando a 150°C en el espacio de 2 horas y manteniendo a esa temperatura durante

25 8 horas, dió una pasta con propiedades muy satisfactorias para fabricación de papel con un rendimiento de 43,2% y un índice de permanganato de 17,0 correspondiente a un contenido de lignina de 4,2% en peso.

30 Las pastas de la calidad antedicha son suficientes por sí solas para fabricar papel con satisfactorias propiedades. Aumentando o disminuyendo la cantidad de productos

químicos así como la temperatura y el tiempo de tratamiento, se obtienen pastas que contienen cantidades de lignina mayores o menores que las óptimas, y consiguientemente en rendimientos mayores o menores; estas calidades no siempre son suficientes por sí solas pero después de ser mezcladas producen satisfactorias calidades de papel. En general cantidades de pasta suficientes por sí solas preparadas como antes se menciona tienen un índice de permanganato de 10-20, es decir contienen lignina en cantidades de 2-5%.

Las pastas al sulfito alcalino obtenidas de acuerdo con el antedicho método tienen usualmente una buena calidad de color. Para mejorar la calidad de color, éstas son decoloradas con hipoclorito de calcio, por ejemplo a 30°C durante 2 horas, en una solución que contiene 9,0% en peso de cloro. Este tratamiento da como resultado una pasta de excelente color y muy satisfactorias propiedades para fabricación de papel, con una pérdida de peso de solamente 3,0% (con respecto a la paja inicial). Las pastas del tipo antedicho mezcladas con 10-15% en peso de pasta mecánica de madera dieron un producto para papel con propiedades mejoradas para escritura.

#### Ejemplo 11

En el autoclave de 5 litros del ejemplo 10 se dispusieron 0,8 kg de paja previamente hidrolizada con 50% de humedad (procedente de hidrólisis para formar azúcares en 16%) entre dos placas que tenían orificios, y fueron sometidos a conversión en pasta KRAFT con 4 litros de solución con la siguiente composición: 0,110 kg de NaOH y 0,05 kg de Na<sub>2</sub>S, calentando a 160°C durante 3 horas. Después de en-

friar, la pasta fue separada de la solución, lavada con ex-  
ceso de agua, batida en un molino para separar las fibras  
y luego hecha pasar a través de un diafragma para separar  
las porciones no tratadas, que representan 5% en peso, las  
5 cuales fueron recogidas y recirculadas. Se obtuvo una pas-  
ta del tipo KRAFT con un rendimiento de 42% respecto de la  
paja inicial, o de 55,0% respecto de la paja previamente  
hidrolizada, con un índice de permanganato de 14,0%, corres-  
pondiente a un contenido de lignina de 2,5% en peso, con  
10 respecto a la pasta. El color de la pasta fue satisfacto-  
rio y ésta tenía buenas propiedades mecánicas y caracterís-  
ticas de una pasta de madera de tipo KRAFT. Un tratamien-  
to tal como el antedicho, pero calentando a 145°C durante  
5 horas, dió una pasta de propiedades satisfactorias igual  
15 que anteriormente con un índice de permanganato de 16,5%,  
correspondiente a un contenido de lignina de 4,0% en peso,  
con respecto a la pasta.

Pastas con caracteres KRAFT satisfactorios, obtenidas  
de un tratamiento como el antedicho son las que tienen ín-  
dices de permanganato entre 10 y 20, que corresponden a con-  
tenidos de lignina de 2-6% en peso con respecto a la pasta  
seca. Cantidades menores o mayores de productos químicos  
y tiempos más largos o más cortos de tratamiento que los  
normales proporcionen pastas fuera del margen de buena ca-  
25 lidad de papel, y rendimientos menores o mayores dependien-  
do de lo pequeña o elevada que sea la cantidad de lignina  
presente. Las calidades con pequeño contenido de lignina  
son apropiadas para la producción de celulosa regenerada y  
las calidades con elevado contenido de lignina son buenas  
30 para envolver y envasar. Con el fin de mejorar el color de

las pastas de buena calidad, éstas son decoloradas con una solución de hipoclorito de calcio. Con 70 gramos de cloro por kg de pasta seca en la solución decolorante y un tratamiento a 30°C durante 2 horas, se obtienen pastas con satisfactoria calidad de color. La decoloración provoca una pérdida de peso en la pasta de 2,2% en peso (con respecto a la paja inicial).

#### Ejemplo 12

En el autoclave del ejemplo 10 se disponen sucesivamente 0,8 kg, de peso en seco, de paja previamente hidrolizada y se someten a conversión en pasta KRAFT con soluciones de tratamiento, en donde el  $\text{Na}_2\text{S}$  y el  $\text{NaOH}$  están reemplazados parcialmente por  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . En cuatro de tales experimentos se examinó el efecto del grado de sustitución por  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  sobre el rendimiento y la calidad de la pasta. Se utilizaron las siguientes soluciones y condiciones de tratamiento:

- a) Una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,040 kg,  $\text{Na}_2\text{S}$  0,112 kg y  $\text{NaOH}$  0,233 kg, por kg de pasta seca, tratamiento a 160°C durante 3 horas.
- b) Una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,080 kg;  $\text{Na}_2\text{S}$  0,100 kg y  $\text{NaOH}$  0,205 kg, por kg de pasta seca y tratamiento a 160°C durante 3,5 horas.
- c) Una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,120 kg,  $\text{Na}_2\text{S}$  0,088 kg y  $\text{NaOH}$  0,177 kg, por kg de pasta seca; tratamiento a 160°C durante 4 horas.

Las pastas obtenidas manifestaron una mejora de rendimiento de 42 a 44% y una mejora de color de a → c. Se observó un cambio progresivo en el carácter KRAFT de a → c. El contenido de lignina fue en a) de 4,8% y en c) de 2,5% en

peso. Las tres pastas tenían satisfactorias propiedades mecánicas y para fabricación de papel.

### Ejemplo 13

5           En un matraz con una capacidad de 5 litros equipado  
con un agitador, con un sistema para introducir cloro y re-  
frigeración externa con agua corriente, se dispusieron 0,4  
kg de peso en seco de paja previamente hidrolizada proce-  
dente de hidrólisis para formar azúcares en 23%, con 50%  
10 en peso de humedad; al agitar lenta y cuidadosamente la ma-  
sa se volvió homogénea y entonces se introdujo cloro gaseo-  
so con un caudal de 2 litros por minuto y a una temperatu-  
ra constante de 30°C. Después de 10 minutos de circula-  
ción de cloro, la paja previamente hidrolizada se había  
15 vuelto homogéneamente de color rosa; se registró una absor-  
ción de 0,35 kg de  $Cl_2$  por kg de pasta seca. Para comple-  
tar la cloración la mezcla fue agitada durante 60 minutos  
y después de ello fue vertida en 10 litros de agua. El re-  
siduo sólido fue purgado y lavado con una solución al 3%  
20 de NaOH, seguido por lavado con agua hasta neutralidad. La  
pasta fue deslignificada así hasta el grado correcto y te-  
nía una calidad apropiada para el uso. Se obtuvo con un  
rendimiento de 48-51% en peso con respecto a la paja ini-  
cial, y con un contenido de lignina de 4,3% en peso. El co-  
25 lor de la pasta era muy satisfactorio, pero después de un  
suave tratamiento de decoloración mejora aún más; la pérdida  
de peso al decolorar fue de 3,0% en peso con respecto a la  
paja inicial. Cambiando la cantidad de cloro absorbido, en  
20%, el contenido de lignina es disminuído adicionalmente en  
30 50-60% y el rendimiento desciende en 2-2,5 unidades %. Por

otro lado, por reducción en 20% del cloro absorbido el contenido de lignina es aumentado adicionalmente en 100-150% y el rendimiento de pasta es aumentado en 2-3 unidades %. Con los ejemplos antedichos se muestra que la deslignificación con cloro es un tratamiento especial para convertir en pasta la paja previamente hidrolizada de este invento, y que los resultados mejorados en calidad y en rendimiento de pasta son determinados por condiciones de tratamiento estrechamente definidas.

#### Ejemplo 14

Paja previamente hidrolizada con un grado de hidrólisis para formar azúcares de 30%, obtenida de acuerdo con el ejemplo 9, fue utilizada para la producción de pasta de los tipos de sulfito alcalino, KRAFT y de cloro, en las condiciones y con los resultados siguientes:

a) En el autoclave del ejemplo 10 entre dos discos con orificios se disponen 0,8 kg de paja previamente hidrolizada con 50% de humedad (un producto de hidrólisis para formar azúcares en 30%) y se convierte en pasta con 4 litros de solución de sulfito alcalino que contiene 0,036 kg de NaOH y 0,108 kg de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , con calentamiento a 160°C durante 4,5 horas. La pasta, después de enfriamiento es purgada y lavada con agua. La paja, después de cardado por batido en un molino, es hecha pasar como solución diluida a través de un diafragma para separar las porciones no tratadas (2% en peso) que son recirculadas. La pasta se obtuvo con un rendimiento de 35,0% en peso con respecto a la paja inicial o de 57% en peso con respecto a la paja previamente hidrolizada, y tenía un índice

5 ce de permanganato de 15,6, correspondiente a un contenido de lignina de 2,7%. La pasta de esta calidad se combina bien con 50% de pasta mecánica para proporcionar un producto con buenas propiedades para fabricación de papel. Teniendo por lo demás un grado de polimerización de 750 unidades, produce una masa muy buena para la fabricación de celulosa regenerada.

10 b) En el autoclave de 5 litros se disponen igual que en a) 0,8 kg de peso en seco de paja previamente hidrolizada con 50% de humedad y se convierten en pasta con 4 litros de solución para pasta KRAFT, que contienen: 0,045 kg de  $\text{Na}_2\text{S}$  y 0,099 kg de  $\text{NaOH}$ . Después de lavado, cardado por batido en un molino y eliminación del material no tratado, se obtiene una pasta con satisfactoria calidad de color, que contiene 1,9% en peso de lignina y con un grado de polimerización de 730 unidades, que manifiesta ser útil para la producción de celulosa regenerada.

15 c) En el matraz de 5 litros del ejemplo 13 se disponen 0,4 kg de peso en seco de paja previamente hidrolizada con 50% de humedad (procedente de hidrólisis para formar azúcares en 30%) y se convierte en pasta con cloro hasta una absorción de 0,32 kg de  $\text{Cl}_2$ /kg de pasta seca. Esto fue seguido por agitación para completar la cloración y luego el producto es lavado con exceso de agua con una solución al 1-3% de  $\text{NaOH}$  y nuevamente con agua hasta reacción neutra. La pasta fue obtenida con un rendimiento de 39% y contenía 3,0% en peso de lignina, y después de una suave decoloración se probó que tenía satisfactorias propiedades para la fabricación de papel.

Ejemplo 15

Paja previamente hidrolizada con un grado de hidrólisis para formar azúcares menor de 23% fue utilizada satisfactoriamente para la producción de pasta con las condiciones y los usos siguientes:

- 5 a) Paja previamente hidrolizada con un grado de hidrólisis para formar azúcares en 19%, fue convertida en pasta de acuerdo con el ejemplo 10 con solución de sulfito alcalino para proporcionar pasta que después de decoloración fue obtenida con un rendimiento de 41,5% con respecto de la paja inicial y tenía satisfactorias propiedades para la fabricación de papel.
- 10 b) Paja previamente hidrolizada con un grado de hidrólisis para formar azúcares en 15,6% fue convertida en pasta de acuerdo con el ejemplo 11 para formar pasta KRAFT. Se obtuvo una pasta con propiedades satisfactorias de color y mecánicas que contenía 2,6% de lignina. Después de suave decoloración probó ser apropiada para fabricar papel con buena calidad.

20

Ejemplo 16

- a) El residuo celulósico procedente del tratamiento de hidrólisis previa de hierba de alfalfa del ejemplo 8c fue convertida en pasta KRAFT de acuerdo con el ejemplo 11 a una temperatura de 150°C durante 4 horas. La pasta resultante fue purgada, lavada con agua en exceso, batida en un molino, y en la forma de una solución diluida fue hecha pasar a través de un diafragma para separar el material no tratado. La pasta así obtenida tenía un color satisfactorio, contenía 3,2% en peso de lignina, y

30

después de decoloración se encontró que era un buen material para fabricar celulosa regenerada.

5 b) El residuo celulósico procedente de tratamiento de hidrólisis previa de paja de cebada del ejemplo 8a fue convertido en pasta para producir una pasta al sulfito de acuerdo con el ejemplo 10. Después de suave decoloración la pasta se obtuvo con un rendimiento de 40% con respecto a la paja inicial, con un contenido de 1,5% de lignina y satisfactorias propiedades para la fabricación de papel.

10 c) El residuo celulósico del tratamiento de hidrólisis previa de paja de arroz del ejemplo 8b fue convertido en pasta con cloro tal como se describe en el ejemplo 13 hasta una absorción de cloro de 0,30 kg por kg de pasta seca. Después de lavar sucesivamente con agua, con solución al 1-3% de hidróxido de sodio, y nuevamente con agua hasta neutralidad, y después de suave decoloración se obtuvo una pasta con excelente calidad de color, con 1,4% en peso de lignina, que se encontró apropiada para fabricar papel de excelente calidad.

15

20

25

30

1

## - REIVINDICACIONES -

5

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 siguientes:

10

1ª.- Un método de tratamiento de residuos agrícolas celulósicos para obtener productos útiles tales como pasta de papel, celulosa de la pureza deseada y azúcares fermentables, en que los residuos celulósicos son sometidos a un tratamiento de hidrólisis previa para convertir constituyentes fácilmente hidrolizables tales como pentosanos, almidón y hemicelulosas en monosacáridos, y se obtiene un residuo rico en celulosa apropiado para la transformación en pasta química y en celulosa pura.

15

20

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en que los residuos agrícolas celulósicos son pajas de cereales que después de un tratamiento de hidrólisis previa producen azúcares fermentables juntamente con un material rico en celulosa apropiado para la producción de pasta química y de celulosa pura.

25

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2ª, en que la paja es sometida a un tratamiento de hidrólisis previa, en la presencia de al menos un catalizador, a temperaturas de 100 a 160°C, bajo presión, para una hidrólisis para formar monosacáridos que representa 15-23% en peso, y para formar un residuo celulósico que representa 68-76% en peso, el cual residuo celulósico tiene 52 a 58% en peso de alfa-celulosa, efectuándose el tratamiento de hidrólisis durante un tiempo de reacción de 10-120 minutos.

30

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3ª,

13127

en que el catalizador utilizado es un ácido orgánico o inorgánico, por ejemplo  $H_2SO_4$ , ácido sulfuroso, HCl,  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $ClCH_2COOH$ ,  $p-CH_3-C_6H_5-SO_3H$  en bajas concentraciones, por ejemplo de 0,2-1%.

5           5ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en que el residuo celulósico, después del tratamiento de hidrólisis previa, es lavado con agua y/o con una solución al 1-3% de hidróxido de sodio y después de ello es comprimido para formar un producto de 40 a 50% en peso de humedad.

10           6ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5ª en que la solución de hidrólisis y las soluciones de lavado y de compresión son combinadas para formar una solución que tiene una concentración de 1,2-5,0% de azúcares que, después de corregir en cuanto a concentración o intensidad catalítica, es recirculada como un conjunto o parcialmente en forma de solución de hidrólisis hasta que se obtiene una concentración final de 6-8% en peso de azúcares, y los azúcares en la solución concentrada final son monosacáridos hasta en 90-95%.

15           7ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 6ª, en que la solución de hidrólisis tiene la composición de azúcares: xilosa 67-75, mannososa 1,2-5,0, arabinosa 10-18, glucosa 5-12, galactosa 2-4% y la composición del residuo celulósico es: alfa-celulosa 52-54, hemicelulosas 11-13, lignina 21-23, porciones extraíbles 10-13, cenizas 5-6% y tiene un grado de polimerización de 790-830 unidades de glucosa.

20           8ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que el residuo celulósico

ME

sico de la hidrólisis previa de paja, después de hidrólisis hasta 17-20% en peso de azúcares, es utilizado en la producción de pasta química después de tratamiento con solución alcalina de sales de sulfito, por ejemplo cantidades de 255 kg de  $\text{NaSO}_3$  y 85 kg de NaOH por tonelada de pasta seca, calentando hasta 150-160°C en dos horas y manteniendo la temperatura de 150-160°C durante 5-6 horas.

9ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en que el residuo celulósico de la paja previamente tratada después de hidrólisis hasta 15-19% en peso de azúcares, es utilizado en la producción de pasta KRAFT después de tratamiento con una solución de conversión en pasta KRAFT por ejemplo en cantidades de 125 kg de  $\text{Na}_2\text{S}$  y 260 kg de NaOH por tonelada de pasta seca y con soluciones de conversión en pasta en que las sales  $\text{Na}_2\text{S}$  y NaOH están reemplazadas parcialmente por  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , calentando a 150-160°C y manteniendo a esa temperatura durante 4-6 horas.

10ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 9ª, en que los productos químicos de conversión en pasta  $\text{Na}_2\text{S}$  y NaOH son reemplazados parcialmente por  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  en cantidades de 0,1-30%.

11ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en que el residuo celulósico de hidrólisis previa de paja, después de hidrólisis hasta 20-23% en peso de azúcares, es tratado con cloro en reactores horizontales de rotación lenta o en reactores agitados lentamente de tipo vertical, hasta que se alcanza una absorción hasta de aproximadamente 20% en peso respecto a la paja previamente hidrolizada y es lavado subsiguientemente

ME

1 con agua y con solución alcalina hasta neutralidad.

12<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación  
11<sup>a</sup>, en que para obtener una pasta de calidad de color me-  
5 jorada, la paja previamente hidrolizada, antes de conver-  
sión en pasta, es lavada con una solución al 1-3% de NaOH.

13<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con una cualquiera de  
las reivindicaciones precedentes, en que la pasta es deco-  
lorada con hipoclorito de calcio en un tratamiento suave  
que da como resultado una pérdida de peso de sólo 2-3% en  
10 peso.

14<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con una cualquiera de  
las reivindicaciones precedentes, para hidrolizar previa-  
mente paja, en que la paja es sometida a tratamiento a tem-  
peraturas más elevadas con catalizadores más fuertes para  
15 la producción de un residuo celulósico de estructura esta-  
ble y con la composición siguiente: alfa-celulosa 57-59,  
hemi-celulosas 10-12, lignina 21-22, porciones extraíbles  
10-12, cenizas 5-6% y un grado de polimerización de 730-760  
unidades de glucosa, y de una solución de azúcares en can-  
tidades de 29-31% en peso de la paja original.

15<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con una cualquiera de  
las reivindicaciones precedentes, en que la alfalfa o la  
paja de arroz es sometida a tratamiento de hidrólisis pre-  
via para la producción de un residuo celulósico.

16<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con una cualquiera de  
las reivindicaciones precedentes, en el cual en la hidróli-  
sis previa se obtienen azúcares en cantidades hasta de 23%,  
pasta seca en cantidades hasta de 51% y de lignina en can-  
tidades hasta de 13%, en peso, con respecto a la paja ori-  
ginal.  
30

1

17ª.- Un método de tratamiento de residuos agrícolas celulósicos para obtener productos útiles tales como pasta de papel, celulosa de la pureza deseada y azúcares fermentables.

5

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

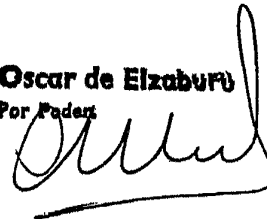
Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 15. DIC. 1977

P.A.

Oscar de Elizaburu  
Por Poderes



15

20

25

30

13127

JL

