



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	10 AT
	21	486267	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		23. NOV. 1979	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y en el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
316.951 P 29 20 731	27.11.78 22.5.79	Canadá Rep. Fed. Al.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B21C 3/20, 5/00, 11/00 C07G 1/00	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO MEJORADO DE TRANSFORMAR QUIMICAMENTE LIGNOCELULOSA EN UNA FORMA DE FIBRAS SEPARADAS"		
71 SOLICITANTE (S)		
BAU- UND FORSCHUNGSGESELLSCHAFT THERMOFORM A.G.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Ryf 50, Murten/Fribourg, Suiza		
72 INVENTOR (ES)		
Prof. Dr. Laszlo Paszner y Pei-Ching Chang		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 73.308)

1                    Esta invención se refiere a un nuevo procedimien  
to para tratar lignocelulosa con una mezcla disolvente com  
puesta de agua y los alcoholes alifáticos inferiores de  
tres átomos de carbono y menos, y un catalizador disuelto  
5                    de sal generadora de protones en condiciones de temperatu-  
ra elevada en el intervalo de 130°C a 210°C, para producir  
una pasta química fibrosa, preferible y al menos parcial-  
mente, despolimerizando y disolviendo los materiales de  
lignina y hemicelulosa de las paredes celulares de las  
10                    plantas.

                  El procedimiento tiene éxito particularmente pa-  
ra producir pastas que tienen bajo número Kappa o Roe, y  
alta resistencia de la fibra, conservando la celulosa casi  
su estado natural no degradado. Es significativo el que la  
15                    invención es igualmente eficaz tanto con la especie de ma-  
dera gimnosperma como angiosperma, así como con los residuos  
agrícolas lignocelulósicos, cuando se cuecen cuidadosamen-  
te en las condiciones antes citadas.

                  Con la escasez actual de energía y productos quí-  
20                    micos, hay que prestar atención especial a la eficacia de  
la cocción y a la integridad de las recuperaciones de pro-  
ductos químicos. El nuevo método de formación de pasta ha  
de ser eficaz en la separación de lignina para permitir  
tiempos cortos de cocción, y al mismo tiempo lo bastante  
25                    suave para permitir rendimientos de fibra casi teóricos y

1 la recuperación cuantitativa de los subproductos disueltos.  
La deslignificación ha de ser tan completa como sea posible  
para evitar una baja resistencia de unión de las fibras y  
reducir los requerimientos químicos de blanqueo cuando se  
5 requieren calidades de papel completamente blanqueados.  
Otro requerimiento de un buen procedimiento de formación de  
pasta es que la liberación de fibras sea tan completa como  
se pueda. Así pues, la deslignificación tiene que extender-  
se tanto a las capas cementantes de las fibras (láminas me-  
10 dias) compuestas de una matriz de lignina-hidrato de carbo-  
no, así como las matrices de las paredes celulares que con-  
tienen lignina y hemicelulosa en varias proporciones. Tal  
deslignificación eficaz conducirá a bajos rechazos de criba  
y las virutas cocidas requerirán poca o ninguna acción mecá-  
15 nica para lograr un completo desfibrado, lo que ahorra ener-  
gía del proceso, y conserva la longitud de la fibra.

Hasta ahora, en los procedimientos en los que la  
madera se somete a hidrólisis en mezclas disolventes acuo-  
sas o acuosas-orgánicas que contienen catalizadores ácidos  
20 no tamponados o no atenuados, a una temperatura de por ejem-  
plo entre 165°C y 210°C, la celulosa es atacada además tan  
rápidamente que, antes de que se disuelvan los constituyen-  
tes de lignina y hemicelulosa de la pared celular, también  
ha ocurrido una extensa degradación de la celulosa. Incluso  
25 cuando se usaba un ácido relativamente débil, tal como un

1 ácido orgánico dicarboxílico, como catalizador, las fibras  
tenían, una vez liberadas, un grado de polimerización de su  
celulosa inferior al que se encuentra en su estado natural,  
de modo que las hojas de papel hechas con tales pastas no  
5 tenían la elevada resistencia al desgarramiento, resis-  
tencia al revestimiento, y la longitud de rotura deseables pa-  
ra usos industriales.

Aunque los procedimientos conocidos tienen la ven-  
taja de requerir tiempos de cocción muy cortos y producir  
10 una lignina soluble y azúcares disueltos que tienen un va-  
lor considerable, sigue siendo un objetivo deseable el que  
la liberación de las fibras celulósicas respete casi la to-  
talidad de la fracción de poliglucano y conserve la resis-  
tencia natural de las fibras de celulosa cuando se alcanza  
15 un contenido de lignina aceptablemente bajo en la pasta.

Otro objeto de la presente invención era producir una pasta  
de alto rendimiento y bajo contenido de lignina residual,  
para mejorar la unión de las fibras y su conformación en la  
banda de papel continuo y reducir el requerimiento de pro-  
20 ductos químicos blanqueantes cuando se fabrican calidades  
completamente blanqueadas. Otro objetivo deseable es evitar  
el deterioro de la celulosa causado por el ataque por áci-  
dos, y especialmente los disolventes orgánicos miscibles  
con el agua usados en la presente invención, que muestran  
25 una marcada consistencia en la especificidad de su desligni-  
ficación, y ausencia de ataque de los hidratos de carbono.

1 Otra mejora importante de la presente invención se deriva  
de la selección de catalizadores salinos suaves poco costo-  
sos, que tienen la propiedad única de que forman disolucio-  
nes débilmente ácidas en alcoholes acuosos, contribuyen a  
5 la generación de protones ácidos proporcionados al sistema  
por medio de cambio de cationes con grupos funcionales de  
la lignina y los hidratos de carbono, y protegen la celulo-  
sa contra el ataque por los protones ácidos a alta temperatu-  
ra. La acidez sustancialmente reducida elimina además la ne-  
cesidad de proporcionar aparatos y equipo de cocción alta-  
10 mente resistente a los ácidos.

Otro objeto de la presente invención es proporcio-  
nar un procedimiento de formación de pasta esencialmente  
desprovisto de contaminación del agua y del aire.

15 Otros objetos de la presente invención se harán  
evidentes en el curso de la descripción que sigue de los  
principios referentes al procedimiento.

Se describen procedimientos de formación de pasta  
en disolventes acuosos en la patente de los EE.UU. n.º  
20 3.585.184, y más recientemente la patente de los EE.UU. n.º  
4.100.016. La presente invención resuelve las principales  
deficiencias de estos y otros procedimientos de formación  
de pasta química, empleando un método que esencialmente con-  
siste en tratar materiales de lignocelulosa con una mezcla  
25 disolvente de al menos cuatro veces el peso de lignocelulo-

1 sa que se ha de transformar en pasta, estando el disolvente  
constituído por metanol, etanol o n-propanol, o sus mezclas,  
en proporción de 20 a 80 a 80 a 20 por ciento de mezcla con  
5 agua, y conteniendo de 0,005 a 1,0 moles de una sal de metal  
soluble en agua y alcohol, seleccionada de las sales  
cloruros, sulfatos o nitratos de los metales magnesio, calcio  
o bario, o sus mezclas, a una temperatura de 130°C a  
210°C, preferiblemente a 170°C a 200°C, y particularmente  
preferible de 195°C a 200°C, durante un tiempo en general  
10 entre 15 y alrededor de 90 minutos. Para materiales lignocelulósicos  
que generalmente se deslignifican con dificultad, y con sales que  
tienen bajo efecto catalítico, como ocurre con el sulfato de  
magnesio, la incorporación de pequeñas cantidades de un ácido fuerte,  
con el correspondiente anión preferido, para hacer la solución 0,0005  
15 a 0,008 N con respecto al ácido fuerte en dicha solución además del  
catalizador de sal usado, mejora mucho el grado de deslignificación,  
sin afectar apreciablemente a la polidispersidad de la celulosa  
recuperada. El procedimiento así descrito proporciona  
20 una alta especificidad en la deslignificación y recupera fibras  
celulósicas con un alto grado de polimerización y un alto contenido  
de glucanos.

El método es particularmente eficaz cuando la sal es cloruro  
o nitrato de calcio o magnesio en una concentración molar entre  
25 0,02 molar y 0,05 molar, y la relación en

1 volumen de agua a metanol de la mezcla de disolventes es de  
alrededor de 30 a 70, y la cocción se efectúa a una tempera-  
tura entre 190°C y 200°C. Cuando se cuece madera de confere-  
5 ras, tal como abeto, por el nuevo procedimiento, se obtiene  
una pasta que conserva cantidades apreciables de hemicelulo-  
sas, pero con bajo contenido de lignina residual y un grado  
de polimerización (GP) más alto que la mayoría de las pas-  
tas obtenibles por el procedimiento kraft; el tiempo de coc-  
ción sólo necesita ser de 30 a 45 minutos para obtener una  
10 pasta con un número kappa de 33, una viscosidad TAPPI con 0,5  
g de 20 centipoises, o un grado de polimerización de 1.320.  
Las virutas cocidas se separan en fibras individuales sim-  
plemente poniéndolas en suspensión en agua, y la pasta resul-  
tante es fácilmente blanqueable desde su brillo recién coci-  
15 da, de 50% GE, al brillo deseado de 80% y superior que la  
pasta de abeto kraft de contenido de lignina residual compa-  
rable con un brillo inicial mucho más bajo, típicamente de  
35% GE.

20 Los procedimientos de formación de pasta actual-  
mente en uso tienen además la desventaja de que la recupera-  
ción de subproductos perturba notablemente la recuperación  
de las sustancias químicas de cocción, haciendo tales es-  
fuerzos económicamente menos atractivos. Además, en el pro-  
cedimiento kraft por ejemplo, los azúcares disueltos se con-  
25 vierten en gran parte en sales de ácido sacarínico que sólo

1 tienen una utilidad limitada como productos químicos indus-  
1 triales. De modo similar, la lignina se convierte en deriva-  
dos de azufre con el fin de conseguir el grado de solubili-  
dad necesario para aislar una fibra de bajo contenido de  
5 lignina, un hecho que convierte la lignina, de otro modo par-  
cialmente soluble en disolventes, en una que puede disper-  
sarse sólo en álcalis. Contrariamente a las dificultades an-  
tedichas de la recuperación de subproducto de la cocción de  
10 materiales lignocelulósicos, el método de la presente inven-  
ción requiere la recuperación de la lignina y los azúcares  
disueltos, ya que normalmente se separan en el curso de la  
recuperación de los disolventes de cocción por evaporación  
súbita, dejando soluciones acuosas de azúcares relativamen-  
te concentradas, en las que la lignina, soluble en disolven-  
15 tes en otro caso, aparece en forma de un precipitado pulve-  
rulento. La separación de la lignina de los azúcares tiene  
lugar por centrifugación o simple filtración.

Se encuentra que la solución de azúcar recuperada  
es rica en xilano y otras hemicelulosas, con producciones  
20 relativamente bajas de glucano. La mayor parte de los azúca-  
res se encuentran en forma de dímeros y oligómeros de bajo  
peso molecular, que pueden degradarse fácilmente a azúcares  
sencillos por medio de una hidrólisis secundaria, con un  
rendimiento casi cuantitativo. El hecho de que los azúcares  
25 estén en forma de polímeros de azúcar de bajo peso molecular

1 los protege de la deshidratación durante la cocción a alta  
temperatura, y permite una recuperación superior de azúca-  
res disueltos.

5 La lignina precipitada, tras la separación del di-  
solvente, conserva su solubilidad en disolventes, una pro-  
piedad altamente deseable cuando se considera un tratamien-  
to químico. El peso molecular de tal lignina soluble en di-  
solventes se determinó por cromatografía de permeación de  
10 gel y cromatografía de líquido a alta presión, y estaba com-  
prendido entre 300 y 12.000, con un peso molecular medio  
calculado de alrededor de 3.000. La lignina así obtenida  
puede purificarse fácilmente por redisolución en acetona,  
filtración de la solución en acetona para separar los mate-  
15 riales insolubles, y reprecipitación repetida en agua o un  
disolvente no polar, tal como éter dietílico, benceno y  
n-hexano. También pueden usarse otros disolventes, tales co-  
mo el diclorometano, como agentes precipitantes, mientras  
que el tetrahydrofurano, dimetil-sulfóxido, furfural, me-  
til-celolve, dioxano, etanol y acrilonitrilo, son excelen-  
20 tes disolventes de la lignina. La técnica con ahorro de  
energía más atractiva para la recuperación de la lignina  
precipitada es el secado por pulverización a partir de solu-  
ciones en acetona a una temperatura de 65°C. La lignina así  
obtenida es usualmente de color claro y está en forma de un  
25 polvo de fácil fluidez.

1 Las virutas completamente cocidas se separan fá-  
cilmente en fibras libres poniéndolas en suspensión en un  
buen disolvente de la lignina, que separa grandes cantida-  
des de lignina de la fibra. Usualmente es suficiente un sim-  
5 ple lavado con metanol/agua caliente o con acetona para se-  
parar la mayoría de la lignina disuelta que estaba alojada  
en las fibras. Un lavado posterior con agua no tiene ningún  
efecto perjudicial en la aptitud de las fibras para el blan-  
queamiento. Otra característica de las fibras así produci-  
10 das es que el refino normalmente deseable de las pastas pa-  
ra fabricación de papel puede lograrse con sustancialmente  
menos energía durante el proceso de batido. El grado de refi-  
no original de 750 obtenido con la pasta de abeto requiere  
sólo 4.000 revoluciones en un batidor PFI para obtener un  
15 refino de 300, en comparación con las pastas kraft del mis-  
mo refino inicial, que requieren entre 7.000 y 9.000 revolu-  
ciones para alcanzar el mismo refino, típicamente 300.

La invención se describirá más particularmente  
por medio de los ejemplos y las descripciones que siguen de  
20 modos preferidos de poner en práctica dicho método.

#### EJEMPLO I

Se emprendió un estudio de la deslignificación y  
la polidispersidad de la celulosa, usando una concentración  
0,16 molar de  $\text{CaCl}_2$  en mezclas 30:70 de agua con metanol,  
25 etanol o n-propanol. Las cocciones se efectuaron en reci-

1 -piente de presión de acero inoxidable a escala de laborato-  
rio que medía alrededor de 20 cm, de altura y 8 cm. de diá-  
metro. Se colocaron virutas de madera secadas por aire con  
un contenido de humedad de 8%, de la especie abeto, en el  
5 digestor en lotes de 10 gramos, juntamente con 100 gramos  
de la solución de cocción previamente preparada. Las bombas  
cerradas herméticamente se calentaron a 200°C en un baño de  
aceite, y se mantuvieron a la temperatura de cocción duran-  
te el tiempo previamente determinado. El tiempo de cocción  
10 se seleccionó de tal modo que diera una pasta refinada tras  
la puesta en suspensión de las virutas cocidas en 500 ml de  
acetona y agitación de la solución a menos de 800 rpm. Al  
final de la cocción, los recipientes se enfriaron y el lí-  
quido se decantó. La pasta se lavó con acetona y a continua-  
15 ción con agua, y se secaron por aire hasta que se obtuvo un  
peso constante. Se reservaron muestras para determinar el  
número de Kappa y determinaciones de viscosidad, tras lo  
cual se determinó el contenido final de humedad de la pasta  
residual, para poder calcular el rendimiento de pasta. Para  
20 todos los análisis se emplearon métodos de ensayo normaliza-  
dos TAPPI. Todos los datos de ensayo de esta serie de coc-  
ciones se resumen en la TABLA I. Los datos indican claramen-  
te la superior selectividad del metanol como agente deslig-  
nificante, como indica la elevada viscosidad de la pasta ce-  
25 lulósica aislada.

TABLA I

LICOR DE COCCION		CATALIZADOR DE CaCl <sub>2</sub> MOLES	TIEMPO DE COCCION MIN	TEMP. °C.	RENDIMIEN TO DE PASTA, %	Nº K.	VISCO SIDAD TAPPI 0,5 g
COMPOSICION	PROPOCION EN VOLUMEN						
MeOH:H <sub>2</sub> O	80:20	0,16	30	200	58	63	18
	70:30	0,16	30	200	53	55	20,5
	60:40	0,16	30	200	51	44	14
EtOH:H <sub>2</sub> O	80:20	0,16	30	200	54	66	12,5
	70:30	0,16	30	200	50	59	8
	60:40	0,16	30	200	46	27	5
n-Propanol: H <sub>2</sub> O	70:30	0,10	25	200	52	75	8
	70:30	0,10	35	200	48	48	6
	70:30	0,10	45	200	46	32	5

EJEMPLO II

1 El procedimiento muestra una alta tolerancia a va-  
riaciones grandes en la concentración molar de la sal metá-  
lica usada, en condiciones de cocción por lo demás constan-  
5 tes. Las maderas duras pueden cocerse generalmente con meno-  
res concentraciones de sal de cualquiera de los catalizado-  
res de sal preferidos, que las maderas blandas; por ejemplo  
la madera de álamo se cuece con cloruro o nitrato de calcio  
o magnesio en menos de 30 minutos a concentraciones de sal  
10 de 0,025 a 0,10 molar, mientras que con sulfato de magnesio  
de igual concentración se requieren 45 minutos. Las maderas  
blandas, tales como la madera de abeto, requieren una con-  
centración de sal más alta, entre 0,05 y 0,20 molar, y en  
ciertos casos puede lograrse una mejor separación de fibra  
15 con concentraciones próximas a 0,5 molar o superiores. Las  
sales preferidas son los cloruros de magnesio y calcio, que  
tiene las ventajas de un mínimo coste, además de ser bien  
toleradas en los procedimientos de fermentación a los que  
puede añadirse residuo de azúcar acuoso para convertir los  
20 azúcares en alcohol etílico, levadura u otros productos fer-  
mentables. El sulfato de magnesio tiene una solubilidad li-  
mitada en los alcoholes, y por ello la concentración de sal  
que puede ponerse en solución puede ser con frecuencia limi-  
tada. Para compensar la inferior concentración de sal del  
25  $MgSO_4$  se requieren tiempos de cocción superiores a los con-

1 siderados aceptables.

5 La TABLA II muestra datos representativos acerca del rendimiento de pasta y las propiedades de una madera dura, álamo, y una madera blanda, abeto, cuando se cuecen con metanol acuoso a 200°C con una relación constante de madera: líquido 1:10 (la relación agua:metanol es 30:70).

10

15

20

25

02119

TABLA II

MADERA	SAL CATALIZA DORA, MOLES	TIEMPO DE COCCION MIN.	RENDIMIENTO DE PASTA, %	NUMERO KAPPA	VISCOSIDAD TAPPI 0,5 g	G.F.
	MgCl <sub>2</sub> 0,01	30	62	27	20	1320
MADERA	MgSO <sub>4</sub> 0,05	60	64	35	23	1410
DE	CaCl <sub>2</sub> 0,01	30	63	30	21	1360
ALAMO	CaCl <sub>2</sub> 0,10	25	61	16	18,7	1280
	MgCl <sub>2</sub> 0,10	25	59	15	19	1300
	BaCl <sub>2</sub> 0,01	30	69	46	mala separación de fibra	
	MgCl <sub>2</sub> 0,05	30	59	51	17	1200
MADERA	MgCl <sub>2</sub> 0,10	30	54	29	18	1270
DE	MgSO <sub>4</sub> 0,05	60	78	95	mala separación de fibra	
ABETO	CaCl <sub>2</sub> 0,05	30	66	60	20	1320
	CaCl <sub>2</sub> 0,10	30	54	35	19	1300
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,10	45	57	55	23	1410
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,10	45	58	62	23	1570

1                    En la TABLA II, los valores de GP se derivan de medidas de viscosidad según normas TAPPI y el uso del nomograma publicado por Rydholm en la página 1.120.

EJEMPLO III

5                    Se efectuaron cocciones adicionales con cargas de madera y líquido como se han descrito en el ejemplo anterior. El líquido constaba de una mezcla 30:70 de agua y metanol que contenía 0,10 moles de  $\text{CaCl}_2$  como catalizador. Tanto el tiempo como la temperatura de cocción se variaron  
10 como se indica en la tabla III.

15

20

25

02119

TABLA III

ESPECIE	COCCION		RENDIMIEN TO DE PAS TA, %	NUMERO KAPPA	VISCOSIDAD TAPPI (0,5 g) G.P.	
	TIEMPO min.	TEMP. °C			no hay separación de fibra	cp
A B E T O	15	200	72	103	no hay separación de fibra	1.550
	25	200	62	63	28	1.550
	35	200	56	46	18	1.275
	45	200	52	42	15	1.160
	50	190	63	61	28	1.500
	80	190	56	40	23	1.410
	10	200	90	99	no hay separación de fibra	
A L A M O	15	200	73	61	25	1.450
	20	200	63	22	21	1.360
	25	200	61	16	19	1.300
	40	180	63	48	41	1.750
	40	190	57	9	21	1.360

TABLA IV

PROPIEDADES DE LA PASTA PARA COC-  
CIONES DE MADERA EN H<sub>2</sub>O:METANOL 3:7  
RELACION MADERA: LIQUIDO 1:10, TEMP. Y CaCl<sub>2</sub> VARIABLES  
NADIENSE

PROPIEDADES DE HOJAS DE PRUEBA PARA PASTA NO  
BLANQUEADA, BATIDA A 300 REFINO ESTANDAR CA-

Especies	CaCl <sub>2</sub> Moles	Temp. °C	Tiempo min.	Rendimien- to de pes ta, % en peso	Número KAPPA	Visc. TAPPI (0,5) cp	G.P.	Refino de la pasta	Revoluc. del bati- dor	Longi- tud de rotura, m	Desga- rra- mien- to	Reven- tamien- to	Abex- tura 0
ALAMO	0,10	190	40	57	9,4	21	1.360	715	2.300	8.800	73	65	16.000
CORTEZA DE CAÑA DE AZÚ- CAR	0,05	190	30	58	12,0	22,5	1.390	500	1.300	8.600	66	50	15.100
PAJA DE TRI- GO	0,10	190	35	55	14	21,5	1.365	478	970	9.600	62	52	20.050
ABEDUL	0,10	190	40	56	20	21	1.360	680	1.800	10.700	71	62	18.900
ABETO	0,10	200	30	54	35	19	1.300	750	4.000	10.800	87	76	19.250
ABETO DE CA- NADA	0,05	200	30	59	30	21	1.360						
DOUGLAS-FIR	0,10	200	30	54	35	20,5	1.340						

1                    Como cada material lignocelulósico representa una  
composición y un carácter diferente de su matriz de ligni-  
na-hidratos de carbono, como ocurre con materiales vegeta-  
les naturales, la práctica de la invención requerirá neces-  
5                    riamente cierta experimentación con un material dado para  
obtener las propiedades óptimas de la pasta. Pueden obtener  
se ciertas indicaciones de la TABLA IV, que indica los aná-  
lisis de pasta para unas siete especies diferentes, todas  
las cuales produjeron pastas de alta calidad. Las pastas se  
10                    produjeron en las condiciones descritas anteriormente. Ha  
de entenderse que estas condiciones son ilustrativas de una  
práctica adecuada, más que de las condiciones óptimas. La  
tabla incluye las propiedades de interés de hojas de prue-  
ba, después de haber batido las pastas hasta un refinado tí-  
15                    pico canadiense de 300, efectuándose los ensayos de las ho-  
jas según las Normas TAPPI prescritas. Las pastas se trata-  
ron sólo por un lavado con acetona, para eliminar por lava-  
do la lignina disuelta y en suspensión en agua, antes del  
tamizado y la formación de la hoja de prueba.

20                    Se efectuó un análisis acumulado de azúcares, lig-  
nina y pasta de madera de los líquidos de cocción de álamo  
y abeto, que se describen en la TABLA IV y se presentan en  
la TABLA V.

25

02119

TABLA V

ESPECIES	SUSTRATO	RENDIMIENTO DE PASTA, %	LIGN. RES. \$	VISCOS. TAPPI CP	COMPOSICION DE HIDRATOS DE CARBONO				AZUCARES TOTALES, %		
					% GLUC.	% XIL.	% GAL.	% CARBONO MAN. GALAC.			
MADERA	MADERA	77,4 <sup>1</sup>	19,7 <sup>2</sup>	22,3	57,9	13	0,5	0,2	3,4	1,0	76,0
DE	PASTA	61,0	2,1	19	53,1	3	0,1	Trazas	2,2	0,06	58,26
ALAMO	LIQU.	--	16,3	--	0,4	7	0,5	Trazas	0,8	0,2	9,1
MADERA	MADERA	70,3	26,5	21	49,9	6	1,8	1,1	11,9	0,8	71,5
DE	PASTA	52	2,9	19	43,1	2	--	--	2,5	Trazas	47,6
ABETO	LIQU.	--	23,0	--	1,7	1,4	1	0,6	4,7	0,1	8,9

1. Holocelulosa (exenta de lignina). 2. Lignina Klason. 3. Viscosidad FETNA según Jayme.

El alto contenido de glucosa de las pastas indica poca o ninguna degradación de la celulosa de la madera.

EJEMPLO IV

Como se suponía que las sales entraban en un tipo de reacción de cambio de cationes con la madera, se esperaba que algo de la sal sería retenida en las fibras de la pasta. Por esta razón se prepararon pastas según el ejemplo III, y se sometieron a digestión en un agente oxidante fuerte, y se diluyeron después con agua desmineralizada. Las soluciones resultantes se analizaron después para determinar  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  por espectrofotometría de absorción atómica. Los datos obtenidos se presentan en la TABLA VI.

TABLA VI

ESPECIES DE CATIONES	% EN LA MADERA	% EN LA PASTA	ESPECIES
$\text{Mg}^{++}$	0,0215	0,0107	MADERA DE ALAMO
$\text{Ca}^{++}$	0,1086	0,0009	
$\text{Mg}^{++}$	0,0052	0,0077	MADERA DE ABETO
$\text{Ca}^{++}$	0,0651	0,0012	
$\text{Mg}^{++}$	0,0151	0,0015	MADERA DE ABEDUL
$\text{Ca}^{++}$	0,0712	0,0453	

1                    Todas las cocciones se hicieron con metanol:agua  
70:30 que contenían una concentración 0,05 M de  $MgCl_2$  o  
207  $CaCl_2$ , manteniéndose la temperatura durante 30 minutos. Las  
pastas se lavaron una vez con acetona y con dos porciones  
5 de 500 ml de agua destilada, antes de secarlas con aire y  
de analizarlas.

Se deduce evidentemente de la TABLA VI que las  
pastas contenían muchos menos cationes que los originalmen-  
te presentes en las maderas respectivas.

#### 10                    EJEMPLO V

Es sabido que para lograr una deslignificación ma-  
siva rápida en mezclas disolventes orgánicas acuosas catali-  
zadas por ácidos, se requieren concentraciones iniciales de  
protones relativamente grandes para causar una deslignifica-  
15 ción rápida. Parece que los catalizadores de sales metáli-  
cas tales como los aquí descritos carecen de la capacidad  
de generación in situ de tales concentraciones elevadas de  
protones; en promedio sólo se observó un descenso de pH de  
5,8 para mezclas metanol:agua 70:30 que contienen 0,05 mo-  
20 les de  $CaCl_2$ , a 4,2, cuando la solución de cocción se aña-  
dió a las virutas de madera. El desarrollo de un carácter  
ácido tan débil en soluciones de sales cuando se añaden a  
virutas de madera es muy conocido en la bibliografía. En  
ocasiones, especialmente en las especies de gimnospermas,  
25 la velocidad de deslignificación puede ser muy baja y no lo

1 bastante selectiva, de modo que es difícil producir pastas  
con bajo contenido residual de lignina. Se ha encontrado en  
tales casos que la concentración inicial de protones puede  
aumentarse rápidamente de modo eficaz con pequeñas concen-  
5 traciones de ácido mineral, usualmente del mismo tipo de  
anión que la sal metálica. Tales adiciones de ácidos mejo-  
ran usualmente la deslignificación masiva y la hidrólisis  
de hemicelulosas en un momento en que la celulosa está aún  
bien protegida de los protones por la lignina incrustada,  
10 ya que en su medio ambiente estructural natural la celulosa  
es menos accesible a los ácidos cuando el hinchamiento por  
disolventes está limitado por la matriz de lignina-hemicelu-  
losa. La función y el efecto es que los catalizadores de sa-  
les metálicas permanecen inalterados con respecto a su esta-  
15 do en ausencia del ácido mineral, es decir, la sal metálica  
sirve como agente generador de protones, y proporciona una  
protección importante a la celulosa, especialmente en las  
últimas etapas de la cocción, contra la solvolisis hidrolí-  
tica que sigue. La evidencia de tal efecto sinérgico se pre-  
20 senta en la TABLA VII. Se ha encontrado que las concentra-  
ciones superiores de ácido son las más eficaces en la reduc-  
ción de la lignina residual en la pasta. Esto se consigue a  
expensas de una ligera reducción en el rendimiento de la  
pasta, sin descenso importante en la viscosidad de la celu-  
25 losa.

1                    Así pues, se cocieron virutas de madera de abeto  
secadas por aire en una relación madera:líquido de 1:10 con  
una mezcla 70:30 de metanol:agua, impurificada con la canti-  
dad indicada de catalizador de ácido/sal. La temperatura  
5                    era 200°C y el tiempo de calentamiento, incluido en el tiem-  
po registrado, era 7 minutos para cada cocción.

10

15

20

25

02119

TABLA VII

CATALIZADOR ácido sal	N M	TIEMPO DE COCCION, min.	RENDIMIENT TO DE PAS TA, %	NUMERO KAPPA	VISCOSIDAD TAPPI, cp	G.P.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,00375	40	45,8	39	3,7	450
MgSO <sub>4</sub>	0,05	60	78	105	No hay separación de fibras	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /MgSO <sub>4</sub>		40	51	36	9,5	910
HCl	0,002	40	70	---	No hay separación de fibras	
CaCl <sub>2</sub>	0,05	40	54	44	20	1.320
HCl/CaCl <sub>2</sub>		40	56	58	30	1.600
HCl	0,002/CaCl <sub>2</sub>	35	58	57	24	1.440
HCl	0,004/CaCl <sub>2</sub>	40	53	37	23	1.420
HCl	0,0025/MgSO <sub>4</sub>	40	56	51	19,2	1.310
HNO <sub>3</sub>	0,004	45	48	50	4,0	470
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,10	45	58	62	29	1.570
HNO <sub>3</sub>	0,004/Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	45	55	37	23	1.420
HNO <sub>3</sub>	0,002/Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	45	56	39	25	1.450
HCl	0,002/CaCl <sub>2</sub>	25	58	20	25	1.450

ALAMO

1            Por medio de las discusiones y los ejemplos ante-  
rioros se ha intentado describir esta invención en los térmi-  
nos tan completos, claros, concisos y exactos como ha sido  
posible, para permitir a los expertos en la técnica ponerla  
5            en práctica, y habiendo expuesto el mejor modo considerado  
para llevar a cabo esta invención, se considera que la in-  
vención está delimitada y reivindicada claramente en lo que  
sigue, y sabiendo que podrían hacerse también equivalentes  
y modificaciones de esta invención y sustituciones de par-  
10            tes de la memoria descriptiva y realizaciones anteriores,  
sin apartarse sustancialmente del espíritu de la invención,  
que se describe en lo que se reivindica. Se pretende que la  
patente cubra, por expresión apropiada de las reivindicacio-  
nes, cuanta novedad patentable existe en la invención aquí  
15            declarada.

20

25

02119

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

15

20

25

30

1ª.- Un método mejorado de transformar químicamente lignocelulosa en una forma de fibras separadas, que comprende: cocer lignocelulosa con una mezcla disolvente - acuosa de al menos cuatro veces el peso de la lignocelulosa, preferentemente en una relación de 1:5 a 1:10 con respecto a la relación madera:líquido, comprendiendo dicha mezcla de 1 a 4 volúmenes de un alcohol alifático inferior por volumen de agua, y un catalizador en una concentración entre 0,001 molar y 1,0 molar, con o sin una pequeña cantidad de ácido mineral añadido, que preferiblemente, pero no necesariamente, tenga la misma especie de anión que el catalizador, estando la temperatura de cocción entre alrededor de 130°C y 210°C, preferiblemente entre 180°C y 200°C, y siendo el tiempo de cocción no superior a dos horas, y suficiente para efectuar al menos la despolimerización parcial y la disolución de la lignina, las hemicelulosas y otros materiales de la pared celular que alojan a las fibras de celulosa, recuperar las fibras separadas del líquido residual, y recuperar los disolventes de cocción y de lavado, ligninas, y azúcares del líquido residual agotado.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el

1 que el alcohol alifático inferior es metanol.

3<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que el catalizador está seleccionado del grupo que consta de cloruros y nitratos de magnesio, calcio y bario o sulfato de magnesio, y sus mezclas.

4<sup>a</sup>.- Un método según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, en el que el catalizador es una sal de metal que es cloruro de calcio.

5<sup>a</sup>.- Un método según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, en el que el catalizador es una sal de metal que es nitrato de calcio.

6<sup>a</sup>.- Un método según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, en el que el catalizador es una sal de metal que es cloruro de magnesio.

7<sup>a</sup>.- Un método según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, en el que el catalizador es una sal de metal que es nitrato de magnesio.

8<sup>a</sup>.- Un método según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, en el que el catalizador es una sal de metal que es cloruro de bario.

9<sup>a</sup>.- Un método según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, en el que el catalizador es una sal de metal que es nitrato de bario.

10<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que el catalizador es una mezcla de un ácido mineral fuerte,

1 que preferiblemente, pero no necesariamente, tiene la misma especie de anión que la sal de metal, y una sal de metal seleccionada del grupo que consta de cloruros y nitratos de magnesio, calcio y bario y sulfato de magnesio.

5 11ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª y 10ª, en el que el ácido fuerte es ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico o fosfórico, y la concentración es desde 0,0005 normal a 0,008 normal.

10 12ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que las fibras separadas se lavan además con solución caliente de metanol-agua o con acetona, y finalmente con agua.

15 13ª.- Un método según la reivindicación 1ª, que comprende la operación de volatilizar los disolventes orgánicos de los líquidos residuales de cocción y lavado reunidos y condensar fraccionadamente el material volátil para recuperar metanol y/o acetona.

20 14ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª y 13ª, en el que la solución acuosa restante se enfría para completar la precipitación de la lignina, y el precipitado de lignina se separa de la solución por filtración o centrifugación, se disuelve de nuevo hasta saturación en acetona, la solución se filtra para separar los materiales no disueltos, y la solución se precipita de nuevo en diez volúmenes de agua, cinco volúmenes de un disolvente orgánico no  
25 polar, o se seca por pulverización a baja temperatura.



1 que comprende: cocer el material lignocelulósico fragmenta-  
do que pertenece al orden de plantas de las gimnospermas en  
una mezcla disolvente acuosa en una cantidad entre 5 y 10  
5 veces el peso de material lignocelulósico, comprendiendo di-  
cha mezcla alrededor de 3 volúmenes de agua a 7 volúmenes de  
metanol, y conteniendo una sal de metal seleccionada del gru-  
po que consta de cloruros y nitratos de calcio y magnesio en  
una concentración entre alrededor de 0,05 molar y 0,2 molar,  
manteniéndose la temperatura de cocción entre 190°C y 200°C  
10 durante alrededor de 20 minutos, y suficiente para efectuar  
al menos una despolimerización parcial y disolución de lig-  
nina y hemicelulosas, y otros materiales de la pared celu-  
lar que alojan a las fibras de celulosa, recuperar las fi-  
bras separadas del líquido residual, y recuperar el metanol,  
15 la lignina y azúcares del líquido residual agotado.

18<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>,  
que comprende: cocer el material lignocelulósico fragmenta-  
do que pertenece al orden de plantas de las gimnospermas y  
de las angiospermas en una mezcla disolvente acuosa, en una  
20 cantidad de entre 5 y 10 veces el peso del material lignoce-  
lulósico, comprendiendo dicha mezcla alrededor de 3 volúme-  
nes de agua a 7 volúmenes de metanol, y conteniendo una mez-  
cla de catalizador de sales metálicas seleccionadas del gru-  
po de los cloruros y nitratos de calcio y magnesio, y sulfa-  
to de magnesio, en una concentración entre alrededor de 0,05  
25 molar y 0,2 molar, y un ácido fuerte, que preferente, pero

1 no necesariamente, tiene un anión igual al de la sal de me-  
tal, tal como ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico o fosfó-  
rico, en una concentración entre alrededor de 0,0005 y 0,008  
5 normal con respecto a la mezcla de solución, manteniéndose  
la temperatura de cocción entre 190°C y 200°C durante alre-  
dedor de 30 minutos, y suficiente para efectuar al menos -  
una despolimerización parcial y disolución de la lignina y  
las hemicelulosas, y otros materiales de la pared celular  
que alojan a las fibras de celulosa, y recuperar las fibras  
10 separadas del líquido residual, y recuperar el metanol, la  
lignina y azúcares del líquido residual agotado.

15 19ª.- Un método según las reivindicaciones  
16ª, 17ª ó 18ª, en el que las fibras separadas recuperadas  
se lavan con metanol acuoso caliente o acetona, y la pasta  
lavada se enjuaga con agua.

20 20ª.- Un método según cualquiera de las rei-  
vindicações 16ª, 17ª ó 18ª, en el que los materiales vo-  
látiles orgánicos se recuperan por volatilización y conden-  
sación de sus vapores.

25 21ª.- Un método según una cualquiera de las  
reivindicaciones 16ª, 17ª ó 18ª, en el que la lignina se re-  
cupera en forma de polvo enfriado el líquido residual y se-  
parando físicamente los sólidos de lignina del líquido acuo-  
so residual, y secando dichos sólidos.

22ª.- Un método según una cualquiera de las

1 reivindicaciones 16ª, 17ª ó 18ª, en el que el líquido resi-  
dual, después de la separación de la lignina, si se desea,  
se diluye y se suministra como ingrediente al caldo de un  
proceso de fermentación, para convertir los azúcares de di-  
5 cho líquido residual en alcohol y proteínas.

23ª.- Un método según una cualquiera de las  
reivindicaciones 16ª, 17ª ó 18ª, en el que el disolvente -  
acuoso orgánico catalizado se deja penetrar en la celulosa  
en un recipiente de presión que tiene una pluralidad de -  
10 aberturas de entrada y descarga, y dicha mezcla disolvente  
se hace circular continuamente a través de dicha lignocelu-  
losa, y si se usa un procedimiento continuo, la mezcla di-  
solvente se mueve a una velocidad superior con relación a  
la lignocelulosa hacia la abertura de descarga.

15 24ª.- Un método mejorado de transformar quí-  
micamente lignocelulosa en una forma de fibras separadas.

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

20 Esta Memoria consta de treinta y dos hojas  
escritas a máquina por una sólo cara.

MADRID, 08.ENE.1980

P.A.

**Alberto de Elzaburo**  
Por Foda,



030180

CGD.