

PROCYP Programa de Investigación de Celulosa y Papel

Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales.
Universidad Nacional de Misiones. República Argentina
<http://www.unam.edu.ar/procyp/index.html>
<http://www.fceqyn.unam.edu.ar> www.unam.edu.ar



Texto libre para usos sin fines de lucro, si se cita de la siguiente manera: 'por Carlos Eduardo Núñez – PROCYP – Universidad Nacional de Misiones – Argentina -2005'.
Por favor comuniquen errores, sugerencias, etc. a: c_e_nunez@fceqyn.unam.edu.ar

PULPADOS CON SOLVENTES ORGÁNICOS (PULPADOS ORGANOSOLV)

Versión 2008

**TEXTO PARA EL PROGRAMA DE LA ASIGNATURA "PULPA Y PAPEL I"
DE LA ORIENTACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL DE INGENIERÍA QUÍMICA, Y DE ASIGNATURA 'INDUSTRIA DE PULPA Y PAPEL I' DE LA TECNICATURA EN CELULOSA Y PAPEL**

INTRODUCCIÓN:

Se llaman pulpados organosolv a aquellos procesos en los que se utilizan solventes orgánicos como principal agente activo de la deslignificación. El término organosolv proviene de comienzos del siglo XX cuando se estaba investigando la composición de la lignina, y se observó que se podía extraer de la madera para su estudio, utilizando ácidos fuertes disueltos en soluciones de algunos solventes orgánicos. Ello implicaba degradar profundamente las hemicelulosas y la celulosa. Dado que en el pulpado químico el objetivo es pasar a la fase líquida la lignina degradando lo menos posible los polisacáridos, el término 'organosolv' no es adecuado para procesos industriales de obtención de pulpa para papel.

Es por eso que en el presente texto se utilizará la expresión "pulpado con solventes orgánicos", aclarando que no es el que más se halla en la bibliografía.

Desarrollos iniciales

Los primeros ensayos conocidos de este tipo de procesos se deben a Theodor Kleinert, un ingeniero alemán radicado en Estados Unidos, que en la década de 1930, con un alater, patentó el pulpado de madera con un licor compuesto de una mezcla de agua y etanol en partes iguales en volumen. Durante los años venideros, extendiéndose hasta comienzo de los ochenta, Kleinert siguió trabajando en el proceso etanol - agua, que ahora llamamos '**hidroalcohólico**', en lo referente a su cinética, sus variables, etc., por lo que se lo puede considerar como el iniciador y fundador del desarrollo de los pulpados con solventes orgánicos. Con respecto a este trabajo inicial se pueden hacer algunos comentarios:

1) La principal modificación realizada, en comparación a los procesos originales organosolv de carácter analítico, es la eliminación del ácido fuerte, lo que necesariamente significó aumentar los tiempos y la temperatura de trabajo, puesto que el hidrogenión actúa como catalizador de las reacciones de degradación de la molécula de lignina, particularmente en la ruptura de las uniones éter β -O-4 y α -O-4.

2) Por otro lado obsérvese que el proceso de Kleinert requiere solamente **tres componentes: material fibroso, agua y etanol, todos productos renovables, naturales y no tóxicos**. Posiblemente

esa sencillez haya sido lo que mantuvo el interés en su desarrollo en mayor o menor medida a lo largo de los años.

3) Es necesario destacar la visión de Kleinert en interesarse por un proceso de estas características en una época en que el desarrollo tecnológico se dirigía hacia el lado opuesto, es decir la mayor complejidad y sofisticación. En la historia de la tecnología las ideas más provechosas han sido las que realizan lo mismo, de la manera más sencilla posible.

Estado actual del desarrollo.

Los pulpados con solventes orgánicos se pueden considerar todavía procesos en desarrollo, es decir que no han llegado a la etapa de utilización industrial generalizada.

Existen a comienzos del siglo XXI cinco plantas mixtas, hidroalcohólico - soda cáustica, que trabajan en Alemania con auxilio del estado. Son las denominadas ORGANOCCELL. Las mismas trabajaban con procesos más contaminantes y estaban en zonas pobladas, y en realidad son parte de un proyecto demostrativo para reformar la industria papelera hacia sistemas que sean más compatibles con la calidad del medio ambiente. Hay además dos plantas demostrativas en Estados Unidos, del proceso ALCELL[®] que trabajan desde los años ochenta, que tratan de optimizar el proceso, e interesar a inversores para la realización de emprendimientos más grandes.

La rentabilidad del proceso se da en condiciones de mercado en el que la presión ambientalista es fuerte y eso hace necesariamente que los gobiernos financien o subsidien dichas fábricas. Esto se dio en las décadas de los 70 y los 80, pero luego las fábricas kraft implementaron una serie de modificaciones para reducir el nivel y la peligrosidad de los efluentes y la presión se redujo.

CARÁCTER DE LOS SOLVENTES APROPIADOS

Todos los procesos de pulpado industriales utilizan agua como solvente. Esto no se debe solamente a su abundancia y bajo costo, sino también a que el agua tiene algunas propiedades especiales, como alta capacidad para producir puentes hidrógeno, considerable polaridad, y carácter hidrofílico sobre la molécula lignina. Hay que tener en cuenta que agua es el medio natural de todas las sustancias terrestres.

Es por eso que, si bien se utilizan solventes orgánicos, los licores de pulpado son, casi sin excepción, mezclas acuosas. Tanto el agua pura como un solvente puro son malos agentes pulpantes. En general se busca un equilibrio de polaridades, de tal manera de tener la necesaria para hinchar el material fibroso, pero no tan alta como para no permitir la disolución de los fragmentos de lignina que son hidrofóbicos.

De esta manera los solventes utilizados son de características intermedias, es decir alcoholes, ácidos y ésteres de bajo peso molecular, y algunos otros pocos como fenol y cresol. Los líquidos orgánicos de moléculas más grandes tienden a ser cada vez menos solubles en agua, y por ende más hidrofóbicos.

Por ejemplo en la serie homóloga de los alcoholes monofuncionales, son miscibles en agua a temperatura ambiente sólo el metílico, el etílico y el propílico. El butílico ya no es miscible aunque posee alta solubilidad.

Esta característica ha sido estudiada alguna vez para desarrollar un proceso de pulpado hidrobutilico con ventajas en la recuperación, puesto que al calentarse en la cocción la mezcla forma una sola fase, y deslignifica. Posteriormente al enfriarse, se vuelven a formar las dos capas, quedando la mayor parte de la lignina en la fase orgánica, y los azúcares en la acuosa.

Los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular son excelentes agentes pulpantes, aunque están limitados por la acidez, puesto que a la propia de su molécula se suma a la acidez generada en el pulpado por liberación de acetilos y metoxilos. Se ha ensayado el fórmico y especialmente el acético.

Otros compuestos oxigenados que se han probado abarcan los ésteres y los polialcoholes. Los primeros son buenos agentes de pulpado, pero poco solubles en agua y poseen además la inconveniencia de su inestabilidad, puesto que se desdoblán en el ácido y en el alcohol durante el proceso.

Con respecto a los polialcoholes se ha utilizado el etilenglicol y la glicerina mezclados con alcoholes simples, y el propilen y el butilenglicol como único componente.

En menor medida se han probado solventes diversos como cetonas, éteres cíclicos y alicíclicos, entre los que se destaca el dioxano, y éteres de los polialcoholes como el éter etílico del etilenglicol.

Otro tipo de compuestos que se han ensayado son las aminas, que poseen la ventaja de su alcalinidad que permite el superhinchamiento de los materiales fibrosos. Sin embargo, en este caso no estamos hablando de un proceso con solventes puros, puesto que se consideran también pulpados alcalinos.

Ventajas técnicas versus factibilidad económica.

Hasta ahora hemos hablado de los solventes desde un punto de vista referido solamente a sus ventajas técnicas en cuanto a su capacidad para deslignificar. Sin embargo, saliendo del ámbito de los ensayos de laboratorio, pocos son los que poseen además factibilidad económica.

Las cuestiones que se deben tener en cuenta desde este punto de vista son en primer lugar su costo, y además la posibilidad tecnológica de su uso y su nivel de toxicidad.

Al analizar el costo de los solventes quedan muy pocos; metanol, etanol, la mezcla de butílicos y amílicos que se produce en la fermentación del azúcar de caña, el acético, el acetato de etilo y algún otro dependiendo de circunstancias locales y costos relativos.

De ellos, si bien el metanol se utiliza en el hemisferio norte en algunos emprendimientos pilotos, su futuro es incierto dado que es tóxico para las personas y el medio ambiente.

El acético no se puede utilizar solo por lo ya expuesto, y el acetato de etilo es factible, pero tiene bajo punto de ebullición y es inflamable. Requeriría instalaciones seguras y que permitan altas presiones, puesto que con cantidades iguales agua y éster, a las temperaturas de trabajo que son por encima de 185 °C, se alcanzan presiones del orden de los 20 - 30 Kg/cm².

En lo que respecta a la mezcla de alcoholes superiores de la fermentación de la caña, que se denomina "aceite de fúsel", no es segura su falta de toxicidad, y habría que implementar sistemas especiales de trabajo, puesto que su olor es muy desagradable y penetrante.

Por lo tanto, en resumen el etanol se avizora como el único solvente con futuro, por lo menos para ser la base de la fase líquida orgánica. Este producto posee amplias ventajas sobre los demás, dentro de las cuales se pueden citar:

a) muy baja toxicidad, b) polaridad intermedia entre el agua y la lignina (es muy buen solvente de esta sustancia), c) es miscible con el agua, d) posee un punto de ebullición aceptablemente alto, e) es un recurso renovable, lo que implica, f) disponibilidad y bajo costo.

El etanol es particularmente conveniente en toda la franja de países tropicales y subtropicales, en los que se produce caña de azúcar, muchos de los cuales tienen también la infraestructura instalada para la fabricación de etanol a partir de los residuos azucarados de este cultivo.

MATERIAS PRIMAS

Maderas

De forma experimental se han probado todas las maderas utilizadas por la industria como materias primas comerciales.

Una característica importante, conocida desde el inicio de los trabajos sobre pulpado con solventes, es la diferente respuesta de las coníferas y latifoliadas a estos procesos.

Si bien en los pulpados químicos convencionales es notoria la mayor dificultad en deslignificar coníferas, en los procesos que estudiamos esta diferencia se hace mucho más marcada. En realidad lo que sucede es que tanto el kraft como el bisulfito poseen la capacidad intrínseca de pulpar hasta kappa prácticamente cero, hecho que no ocurre en los procesos con solventes, posiblemente debido a la alta condensación de la lignina producida a las elevadas temperaturas de trabajo, y a la falta de hinchamiento o sulfonación.

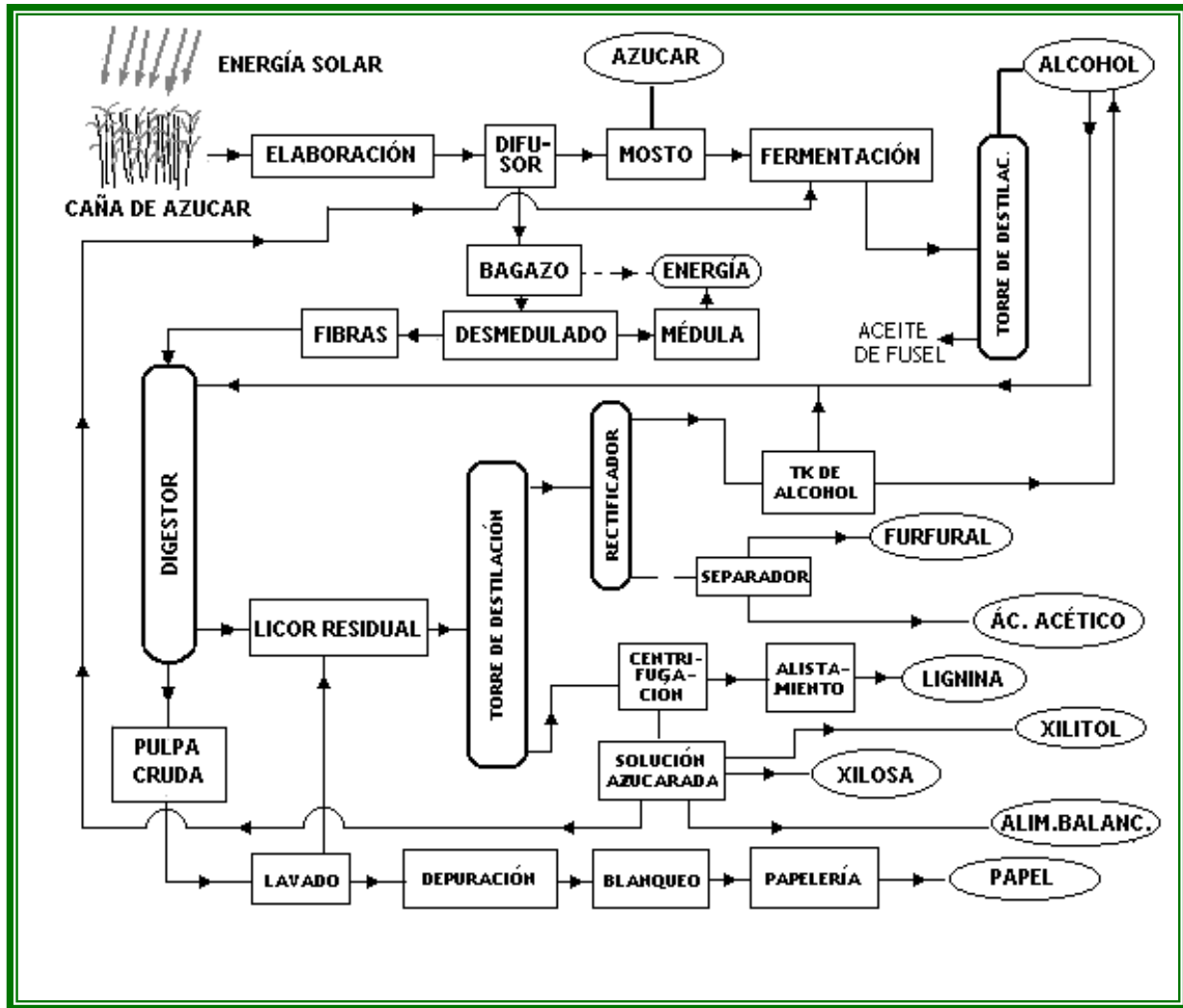
De esta manera el grado de deslignificación se corre para ambos tipos de maderas hacia valores menores, **haciendo que en las coníferas, con frecuencia, no se llegue ni siquiera al punto de separación de fibras.**

Este hecho es una de las principales limitaciones de los procesos que utilizan solventes, dado que por otro lado las resistencias físico-mecánicas de las pulpas producidas son menores a las kraft.

Recursos anuales

Se ha utilizado en trabajos experimentales algunos recursos anuales agrícolas como la paja de arroz, pero la materia prima con verdadero potencial en los pulpados con solventes es el bagazo de la caña de azúcar, que está teniendo en estos últimos años un considerable interés

FIGURA N° 1
Esquema de un posible complejo azúcar - alcohol - papel - subproductos



El mismo no se debe solamente a la factibilidad técnica de su utilización, sino al hecho de que con este material se podría realizar un sistema integrado de fabricación de azúcar, alcohol, papel y subproductos, utilizando solamente elementos naturales renovables, con una mínima participación de insumos externos. En la figura n° 1 se describe un esquema posible para este tipo de complejos.

PROCESOS INDUSTRIALES

Proceso Alcell

El proceso Alcell[®] utiliza el pulpado hidroalcohólico de Kleinert. La filosofía industrial Alcell es algo distinta a la de los pulpados industriales en uso. Se hace hincapié en que el único producto no es la

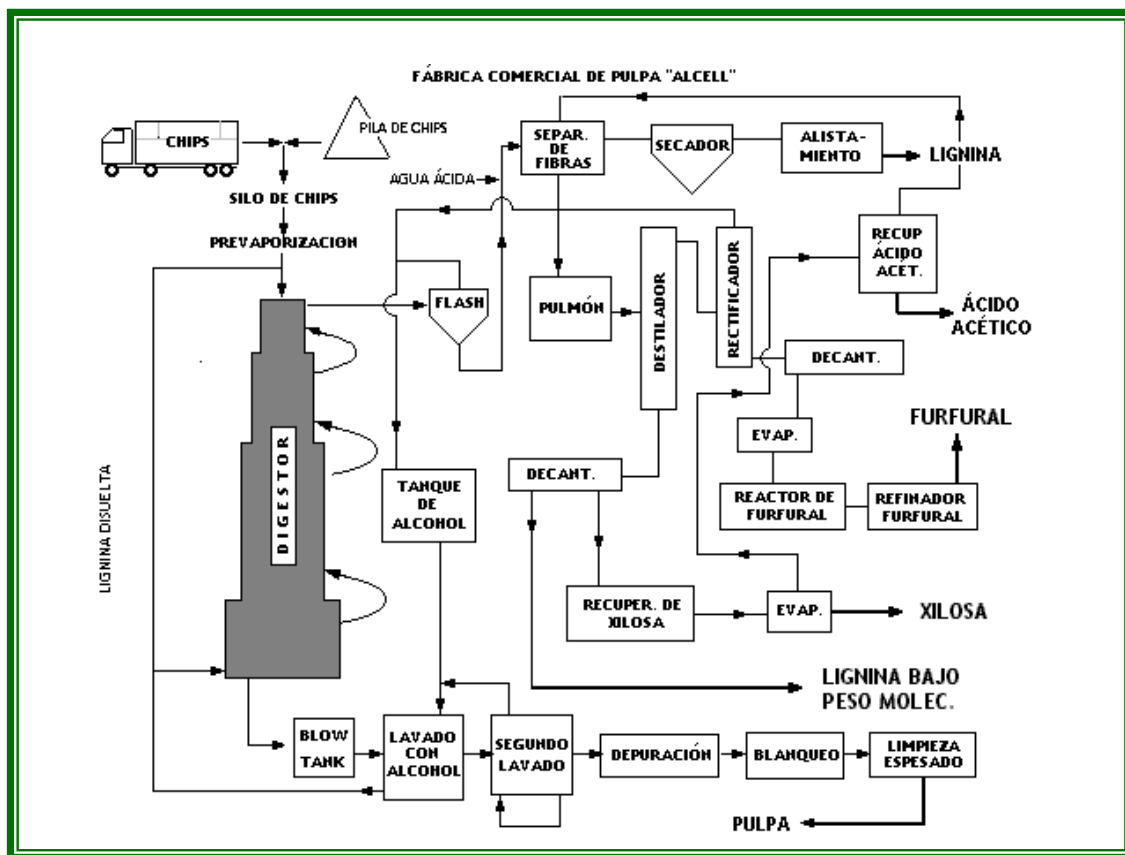
pulpa, sino que además el proceso genera lignina, furfural y ácido acético, como productos principales. La recuperación de los productos del licor negro es completa. A diferencia del pulpado kraft no se recupera energía quemando los compuestos orgánicos, dado que son subproductos, lo que trae de suyo el requerimiento de mayor cantidad de energía externa.

La compensación económica del mayor costo energético se debe cerrar por medio del valor de los subproductos. Quizás la principal dificultad que el proceso presente en la actualidad, para transformarse en rentable sea, justamente, el no haber conseguido desarrollar suficientemente la lignina como materia prima de otros productos de valor.

El ciclo de la pulpa es el siguiente: se separa del digestor con poca lignina disuelta, porque se utilizó en la tercera fase alcohol fresco. Se vaporiza con alcohol para eliminarle los restos de lignina y se lava con agua caliente. A continuación se depura, blanquea y sale como pulpa de mercado.

La pulpa Alcell posee buenas propiedades físico-mecánicas y es de fácil blanqueo con los reactivos convencionales.

FIGURA Nº 2
Proceso Alcell Comercial



Existen en proceso (1998), estudios para su blanqueo con peróxido u ozono. Una línea de investigación trabaja sobre la suspensión fibrosa conteniendo parte aún del licor de cocción. Se ha señalado que en estas condiciones el ácido acético forma ácido peroxiacético, de mayor capacidad blanqueante, y que el alcohol protege la degradación de la celulosa.

Con respecto a la calidad de la pulpa producida se puede decir que ha conseguido ajustar las condiciones para la elaboración de una pulpa de buenas resistencias mecánicas, que además es de más fácil blanqueo que las provenientes del pulpado kraft.

Las características del proceso son las siguientes: (Figura Nº 2) Se trabaja con un licor de cocción compuesto de una solución alcohólica de entre 40 y 60% en volumen. La temperatura máxima es de 195 °C. El digestor, al que llaman "extractor", trabaja en forma de *batch* en cuanto a los chips, pero el licor se cambia en tres oportunidades.

Una vez que el digestor está lleno de chips se carga con el licor extraído en la segunda etapa de la cocción anterior. Se deja el tiempo necesario y este licor se desplaza con otro proveniente de la ter-

cera etapa de la digestión anterior. De la misma manera, cuando termina el segundo tiempo de reacción, el licor se desplaza con licor fresco, es decir una solución de alcohol al 45-60% .

El licor negro que sale en la primera fase, que extrajo la parte *bulk* de la deslignificación, se 'flashea' y se recupera la mayor parte del alcohol que va al tanque de licor fresco. La fase líquida que sale del 'flasheo' contiene la lignina parcialmente precipitada, los azúcares y otros productos líquidos como furfural y ácido acético.

Este producto se diluye con agua acidificada para precipitar la mayor parte de la lignina, que se separa, se lava y se seca.

La fase líquida remanente se ingresa en una primera columna destiladora en la que se para por la cabeza la fracción orgánica, saliendo por la cola la fase acuosa.

El flujo de la cabeza se ingresa a una segunda columna rectificadora, en la cual sale alcohol por la cabeza, que se envía al tanque de licor fresco, y una solución rica en furfural por la cola. Esta fracción se envía al reactor de furfural.

La fase acuosa de cola, separada en la primera destilación, se concentra, se decanta, y puede pasar al reactor de furfural o a otras líneas de subproductos, que pueden ser azúcares como complemento dietario para animales, xilitol, etc.

Los líquidos que ingresan al reactor de furfural se pasa luego a un refinador que da, por un lado el furfural purificado y por otro una solución acuosa que tiene todavía parte de las xilosas y xilanos. Este material se concentra y los vapores van al recuperador de ácido acético, y el remanente sale como residuo. La cola de la primera destilación se concentra y decanta y el precipitado se separa como lignina de bajo peso molecular, que posee características distintas a la lignina separada primeramente. Los vapores de la concentración se recogen en el recuperador de ácido acético.

Proceso Organocell

El proceso Organocell es, junto con el Alcell, los dos que se han desarrollado hasta alcanzar el estado de industriales a nivel piloto o de ensayo.

A diferencia del segundo, el Organocell no es un proceso puro con solventes, pues consta de dos etapas, la primera hidrometanólica y la segunda hidrometanólica más el agregado de soda cáustica.

Su desarrollo se debió principalmente a motivos ambientales. Desde los años 70 el gobierno alemán reguló la emisión de efluentes gaseosos, lo que hizo que muchas plantas kraft o bisulfito tuvieran que modificar su tecnología o cerrar en corto plazo.

Para solucionar esta situación el estado financió la transformación de varias plantas convencionales al proceso Organocell.

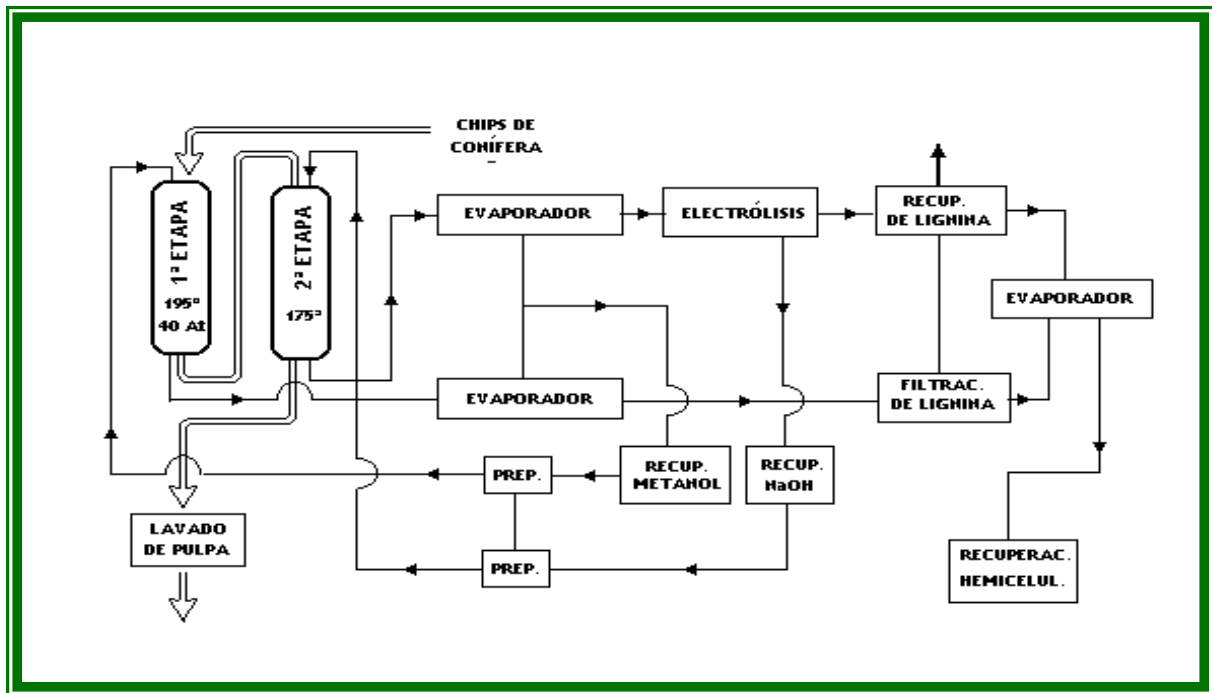
El objetivo fue alcanzar propiedades semejantes a las pulpas kraft de coníferas obtenidas en Alemania con recursos regionales. El proceso Organocell lo ha conseguido de forma aceptable, por lo que se han ido instalando plantas, que hacia fines del siglo veinte eran cinco, con capacidades del orden de las 500 t/día cada una. Figura N° 3.

En los primeros años de la década de los noventa, se realizó un intento a gran escala en Alemania, de transformar el proceso Organocell en otro de una sola etapa, construyendo un complejo cuyo costo inicial fue de seiscientos millones de dólares. Se utilizó como materia prima abeto de la región y el licor consistió en una mezcla de metanol, agua, antraquinona y soda cáustica. La fábrica contaba con caldera de recuperación, un digestor continuo tipo Kamy, y tres etapas de blanqueo; soda-oxígeno primero y dos soda-peróxido después.. El objetivo era obtener fibra larga blanqueada de buena calidad, para reemplazar exportaciones.

El proyecto fue un rotundo fracaso, y puede tomarse como ejemplo de como no se debe realizar un nuevo emprendimiento. Si bien en cierta medida el mismo fue debido a un muy bajo valor de los productos papeleros, hubo muchos errores de todo tipo. Los principales fueron los siguientes:

- 1) Se invirtió una gran cantidad de dinero en una gran fábrica, sin haber hecho las necesarias pruebas pilotos del proceso a utilizar.
- 2) Se aceptó un acuerdo mixto empresa - gobierno, teniendo éste la facultad de decidir sobre temas técnicos.

FIGURA Nº 3
Esquema Simplificado del Proceso Organocell



- 3) Se utilizaron tecnologías diversas, parte de equipos recuperados de diversas fábricas de distinta antigüedad.
- 4) No se hicieron los suficientes estudios sobre la materia prima. Uno de los problemas fue que no se llegó al blanco necesario por un exceso de manganeso en la madera, que descompuso parte del peróxido de hidrógeno.
- 5) Se arrancó la planta sin haber llegado a la culminación del generador de dióxido de cloro, que podría haber solucionado la baja blancura.

FUTURO

El futuro de los procesos de pulpado con solventes orgánicos está condicionado al contexto medioambiental de los próximos años, a la importancia que se le de a procesos más limpios y al mayor o menor desarrollo que se realice en el mejoramiento de los efluentes de los procesos existentes, particularmente los semiquímicos.

En una medida muy significativa este proceso necesita encontrar su 'sulfuro', es decir hallar la manera de mejorar la deslignificación y disminuir la degradación de la celulosa para obtener pulpas de mayores resistencias físico-mecánicas.

Versión de noviembre de 2008

