



10 MAR 1930

117222

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar

CERTIFICADO DE ADICION

a la

PATENTE DE INVENCION

nº 108.240, expedida el 9 de Octubre de 1928

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de THE COMMERCIAL ALCOHOL COMPANY LIMITED,
constituída en Gran Bretaña y establecida en Min-
cing Lane, nº 9, Londres, INGLATERRA, por

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRI-
CACION DE GLUCOSA "

~~Señalada con el número de inscripción 108.240~~

Por la patente principal 108.240 se
protege un procedimiento para recuperar azúcar de
celulosa disgregada con ácidos fuertes, especial-
mente clorhídrico, caracterizado por someterse a
hidrólisis el material disgregado sin retirar el
ácido previamente, por acción directa de vapor de
agua o de una mezcla gaseosa que lo contenga, y

convenientemente mezclando a la vez el material, para desacidificarlo luego.

10

Según el presente invento, las materias primas celulósicas, cuya proporción de líquido no sobrepasa y excede en peso del 50 %, manteniéndose ventajosamente entre 20 y 40 %, se disgrega con ácidos volátiles, especialmente gas clor-

15

hidrico, a la vez que se refrigera, y el material de descomposición así obtenido, en el sentido de la patente principal, prescindiendo de la eliminación previa del ácido, se somete a una hidrólisis rápida por caldeo a temperaturas entre 50 y

20



10

100°C, y mejor de unos 70°. Conviene efectuar la hidrólisis rápida tratando directamente el material de disgregación con vapor de agua o una mezcla gaseosa que lo contenga, y el caldeo directo puede reforzarse en su caso mediante caldeo indirecto, (exterior).

25

En virtud del escaso contenido en humedad de la materia prima, el consumo de gas clorhídrico es muy pequeño, sin embargo de lo cual se consigue una completa disgregación. Además,

30

la limitación del líquido permite conducir llanamente la disgregación, manteniendo la estructura de la materia prima, por ejemplo, aserrín, sin formar viscosidad ni pulpa, lo que ofrece además

35

la ventaja de poder efectuar la hidrólisis rápida prontamente y de modo uniforme, y desacidificar deprisa y fácilmente el producto de descomposición hidrolizado, cada vez menos denso, lo que tiene una gran importancia.

40 Para ejecutar el procedimiento pue-
da emplearse, por ejemplo, aserrín de madera con
un grado de humedad de 20 a 30%. La madera mas
húmeda se ajusta a este grado por desecación, y
la mas seca por humectación, ventajosamente, por
ejemplo, tratándola con vapor de agua. Luego se
45 trata el material en aparatos adecuados, como au-
toclaves giratorias sobre su eje longitudinal, con
gas clorhídrico, refrigerando hasta saturación o
hipersaturación. El proceso de descomposición se
interrumpe antes de que se produzca viscosidad.

50 La disgregación puede hacerse a tem-
peraturas no superiores a 30°. Pero conviene
trabajar a temperaturas mas bajas, por ejemplo,
hasta 0° y bajo cero. El gas clorhídrico se
enfria convenientemente a temperaturas entre -10°
y -15°, o se introduce, mezclado con gases iner-
tes muy refrigerados, por ejemplo, aire, en la va-
55 sija de disgregación. Es conveniente trabajar
con clorhidrato, cuyo aflojamiento puede procurar
considerables reducciones de temperatura. El e-
fecto de la refrigeración directa del material pue-
de reforzarse aún por refrigeración exterior, por
ejemplo, dando a las autoclaves una cubierta do-
60 ble, a traves de la cual se conducen medios refri-
gerantes, en su caso clorhidrato refrigerado, que
se lleva luego a influir directamente sobre el ma-
terial. El trabajo a temperaturas bajas, por e-
jemplo, inferiores a 0°C no solo previene la cons-
titución de viscosidad inconveniente, sino que
65 tambien impide la formación prematura de azúcar,



70

cuya aparición no conviene durante el proceso de disgregación.

75

Esta puede hacerse en su caso a presión, con refrigeración simultánea, por ejemplo, introduciendo una cantidad de peso conocido de clorhidrato en el recipiente cerrado de dispersión. La presión que se produce da lugar a una saturación mas rápida del agua presente con gas clorhídrico, y por consecuencia, a un apresuramiento de la disgregación.

80



85

Terminada la disgregación, que requiere un lapso de 40 a 50 minutos, el material disgregado puede someterse a ulteriores operaciones, llevándolo a temperaturas sobre los 50°C, y mejor alrededor de los 70°C, por ejemplo entre los 65 y 75°. Las mejores temperaturas han resultado ser las comprendidas entre 68 y 71°C. La sacarificación puede efectuarse tambien a temperaturas mas altas, por ejemplo, de 75 a 100°. Pero es conveniente enfriar enseguida, una vez terminada la hidrólisis, para que no se destruya el azúcar formado.

90

95

El acarreo de calor necesario para la hidrólisis rápida puede efectuarse de modo indirecto, por ejemplo, a través de las paredes de la vasija. A fin de distribuir el calor con la mayor equidad posible, se recomienda tener cuidado de que siempre toquen partes nuevas del material en las superficies de caldeo, y repartir con la mayor regularidad posible la distribución del calor en la masa del material, por ejemplo, mediante una mezcla bien íntima. Cuando se emplea calefacción indi-

100

recta hay el peligro de que se volatiliza inmediatamente demasiado gas clorhídrico, lo cual puede dar origen a una precipitación desfavorable de celulosa. Para evitarlo, puede calentarse el

105

producto de descomposición primero en recipiente cerrado, a unos 70°, por ejemplo, y una vez terminado este caldeo previo, terminarse la hidrólisis en recipiente abierto, por ejemplo, para disgregar nuevo aserrín de madera. La hidrólisis es muy rápida, y abarca, por ejemplo, de 20 a 30 minutos.

110



115

Es especialmente ventajosa la hidrólisis, (sacarificación) caldeando directamente al material, por ejemplo, admitiendo vapor de agua o una mezcla de vapor de agua y clorhídrico (vapor de ácido clorhídrico) sin desacidificar antes el material de disgregación, y mejor mezclándolo bien.

120

Por el tratamiento de vapor se consigue llevar muy deprisa el material de descomposición a las temperaturas propias de la sacarificación, que vienen a aproximarse a la de 70°. El acarreo de calor puede regirse por reducción o interrupción del acceso de vapor, con efecto casi instantáneo. El condensado caliente favorece la hidrólisis, evitando ex-

125

cesos nocivos de agua. De este modo puede desarrollarse la hidrólisis en un lapso sumamente corto, por ejemplo, en cinco a diez minutos.

130

Según una forma de ejecución del invento, se procede primero a desecar bien la materia prima, por ejemplo, aserrín, hasta dejarle una proporción de humedad de 10% o menos, hasta seque-

135

dad. El material así preparado se ajusta luego en un recipiente de disgregación apropiado, por ejemplo, un autoclave giratorio sobre su eje longitudinal, con una mezcla de gas clorhídrico y vapor de agua (llamada en lo sucesivo vapor de ácido clorhídrico) a la proporción de humedad deseada para el proceso de disgregación, 25 a 45 %, y mejor entre 25 y 35%.

140



145

Al precipitarse el valor caliente de ácido clorhídrico (contenido total en HCl, por ejemplo 25-35%) en forma muy fina sobre el material de disgregación previamente desecado y mas suelto, se logra una distribución muy igual de la humedad global en el producto que ha de disgregarse, por ejemplo, aserrín, y al mismo tiempo tiene lugar un ahuecamiento y henchimiento de favorable efecto, y la masa entra ya en el proceso de disgregación verdadero con un contenido en clorhidrato correspondiente a un ácido clorhídrico al

150

30%, por ejemplo. Se ha visto que el aserrín así preparado u otras materias primas análogas son muy accesibles al ataque del gas clorhídrico en el verdadero proceso de disgregación, de modo que éste puede efectuarse llamamente con gran economía de gas clorhídrico, y extraordinaria rapidez, por ejemplo, en media hora o menos.

155

El tratamiento previo con vapor de ácido clorhídrico puede llevarse a cabo refrigerando a la vez que se mantiene el material en movimiento, por ejemplo, en un autoclave giratorio. También puede procederse, por ejemplo, insuflando en el material vapor de ácido clorhídrico de unos 120° durante un periodo de cinco a diez minutos,

160

165

sin refrigeración, y en su caso con simultáneo caldeo de la doble camisa. El material se satura así en general no mas de 40 a 50 % de ácido clorhídrico, mientras el vapor de éste ácido que se agregue es evacuado sin condensar y puede aprovecharse en otro lugar, por ejemplo, para sacarificar el material disgregado. De este modo se consigue ahuecar y henchir con gran energía el material que ha de tratarse. El tratamiento previo de madera ligera conviene hacerlo refrigerando; el de madera semidura, sin especiales medidas auxiliares, y el de madera dura, calentando.

170

175



Fijo el material respecto al contenido en humedad, se efectúa la disgregación introduciendo gas de ácido clorhídrico, mejor refrigerando, a presión normal o aumentada, del modo antes expuesto. La sacarificación por vapor aneja se realiza aquí con especial ventaja haciendo obrar vapor de ácido clorhídrico (clorhidrato y vapor de agua) sobre el producto de disgregación.

180

185

Durante el proceso de sacarificación por vapor, una gran parte del clorhidrato presente en la masa escapa como gas, mientras el condensado del vapor de agua y vapor de ácido clorhídrico coopera en la hidrólisis. El gas clorhídrico puede devolverse inmediatamente al proceso y aprovecharse, por ejemplo, dejándolo obrar sobre nuevo material sometido a disgregación. Pero también puede diluirse total o parcialmente, y luego, como antes se ha apuntado, previo aflojamiento, utilizarse de nuevo para la disgregación, aprovechando

190

195

el efecto refrigerante .

200

El ácido clorhídrico que queda en la masa después de la sacarificación puede destilarse, por ejemplo, en vacío o evaporarse insuflando gases inertes calientes, por ejemplo, aire. La composición total del ácido clorhídrico desprendido viene a ser 32 % HCl y 68 % H₂O.

205



210

El vapor de ácido clorhídrico puede condensarse y llevarse a un aparato en el cual se evapora de nuevo el condensado, pudiendo emplearse el vapor desarrollado, por ejemplo, en parte para tratar previamente aserrín seco, y en parte para la sacarificación. Pero también puede precipitarse sobre el aserrín seco el vapor que escapa al desacidificar el material sacrificado, y condensar tan solo la parte necesaria como vapor de ácido clorhídrico para la disgregación, llevándola al vaporizador.

215

El invento permite, mediante medidas del género descrito, utilizar el ácido clorhídrico en el ciclo operativo, manteniendo en circulación todo el clorhidrato introducido en el proceso, salvo las pérdidas naturales inevitables, eliminando el grave inconveniente de los procedimientos conocidos, en los cuales escapan grandes cantidades de ácido clorhídrico al exterior, en forma de ácidos de poco valor, enrarecidos.

220

225

El material sacarino obtenido por el invento constituye en general una masa suelta, de poca humedad, que al trabajar aserrín de madera, por ejemplo, puede conservar aún el aspecto de la

230

... en virtud de esta condición, es muy sencillo retirar las cantidades relativamente pequeñas de ácido clorhídrico. Por ejemplo, tratando durante un lapso relativamente corto el material de disgregación en vacío o pasando a través de ellos gases calientes inertes, a la vez que se acarrea calor indirecto, puede eliminarse el ácido clorhídrico por completo o poco menos. La masa desacidificada, prácticamente seca, representa ya un producto utilizable, susceptible de aprovecharse como forraje, por ejemplo. El material desacidificado puede despojarse también por lavadura, por ejemplo, según el principio de saturación, de los componentes solubles, y reducir la lejía obtenida, por ejemplo, condensando por evaporación, a productos que sirvan también como pienso o para otros fines, que pueden ser la producción de cultivo de bacterias, por ejemplo.

235



240

Si se quiere trabajar monosas, la masa desacidificada se trata de nuevo con vapor en presencia de cantidades muy pequeñas de ácido, o se cuece la lejía.

245

Todo el tratamiento del material de disgregación, como por ejemplo, la descomposición tratando con gas clorhídrico, la sacarificación y la desacidificación, y en su caso también el tratamiento previo y la lavadura, puede desarrollarse en un mismo recipiente.

250

EjemPlo.

255

En 70 kgs. de aserrín de madera completamente seco se precipita una mezcla de 28 a 32 % de gas HCl, y 68 a 72 % de agua (que corres-

260

ponde a 37-38 litros de un ácido clorhídrico de 28-32 %), dejándola condensarse. Seguidamente, con refrigeración intensa, se pone en acción durante media hora o menos un exceso de gas HCl, a presión normal o aumentada. La temperatura final debe ser de -5° aproximadamente. En diez minutos o mas deprisa aún se inyectan luego 10

265



270

Kgs. de vapor de agua o de ácido clorhídrico, a presión normal o aumentada, calentando la doble capa a unos 80°. Se interrumpe el acarreo de vapor tan pronto como la masa alcanza los 60-75°. Un 20 a 30 % del clorhidrato presente escapa como gas que se utiliza de nuevo. Inmediatamente despues del tratamiento por vapor se conecta a un vacío de 50 a 100 mm hg, y el ácido clorhídrico se retira por destilación a unos 40°. El vapor de ácido clorhídrico se condensa por sí mismo o se lleva a un autoclave, cargando de nuevo a serrín de madera, sometido con el anterior a igual vacío, y con la doble capa refrigerada. La refrigeración condensa el vapor de ácido clorhídrico, que se precipita en el nuevo aserrín de madera, el cual queda en disposición de ser tratado con gas HCl.

275

280

285

Se evacua el ácido clorhídrico del material sacrificado hasta un 1 a 2 %. La masa ya casi seca por completo contiene 35 a 45 Kgs. de azúcar, 25 a 35 Kgs. de lignino y de 1 a 2 % de HCl todavía. De esta cantidad de ácido pudiera deducirse algo repitiendo la evacuación, pero no es indispensable hacerlo, pues al repetir la

290

hidrólisis en monosas ha de haber presente algún ácido. Se hidroliza en monosas tratando la masa misma otra vez con vapor de agua hasta 3 atmósferas de exceso de presión, o bien lavando sistemáticamente, filtrando y cociendo la solución resultante, a presión normal o aumentada.

295



El procedimiento proporciona, según se ha comprobado, rendimientos de azúcar de 50 a 60 % y mas, con relación al aserrín de madera seco. Convertido en monosas, el azúcar puede fermentar hasta el 90 % y mas.

300

En virtud del empleo de cantidades extraordinariamente pequeñas de clorhidrato, de la buena condición de desacidificación del producto disgregado, sacarificado, de la posibilidad de aprovechar el ácido clorhídrico en el ciclo operatorio, y de las demas ventajas reseñadas que ofrece el procedimiento, así como de los crecidos rendimientos en azúcar fermentable, el procedimiento constituye un extraordinario progreso de la técnica.

305

310

El procedimiento puede, según se ha comprobado, ponerse en práctica utilizando debidamente ácido fluorhídrico.

-o- N O T A -o-

315

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de este Certificado de Adición, son los siguientes:

1º.- Un procedimiento para recuperar productos residuarios de celulosa y otras materias semejantes a ella o que la contengan, tratándolas

320

con ácidos según la patente nº 108,240, caracterizado por disgregarse materias primas celulósicas con un contenido en humedad no muy superior al 50 %, y mejor de 20 a 40 %, con ácidos volátiles, especialmente gas clorhídrico, refrigerando a la vez, y someterse el material de disgregación así obtenido sin retirar previamente el ácido mediante tratamiento con vapor de agua o mezclas gaseosas que lo contengan, a temperaturas de más de 50°C, ventajosamente las situadas cerca de los 70°C, a una hidrólisis rápida en el sentido de la patente principal.

330



2º.- Un procedimiento conforme se reivindica en el punto 1º, caracterizado por ajustarse la materia prima celulósica, seca o desecada, por ejemplo, madera, mediante tratamiento con vapor de agua, al grado habitual de humedad, preferentemente 20-40 %, y continuar tratándose luego en el sentido expresado en el punto 1º.

335

3º.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1º y 2º, caracterizado por utilizarse para el tratamiento previo de la materia prima desecada, por ejemplo, madera, una mezcla de vapor de agua y clorhidrato (vapor de ácido clorhídrico).

340

4º.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1º a 3º, caracterizado por efectuarse el proceso de disgregación con ácidos volátiles enfriando directamente el material de disgregación, por ejemplo, introduciendo el clorhidrato o la mezcla gaseosa que lo contenga,

345

350

muy refrigerado, por ejemplo, a temperaturas inferiores a 10°C en la vasija de descomposición, siendo apoyada la refrigeración interna por otra externa.

355

5°.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1° a 4°, caracterizado por usarse para la descomposición del clorhidrato, utilizando el frío desarrollado al dilatarse para la refrigeración directa del material disgregado.

360

6°.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1° a 5°, caracterizado por efectuarse la disgregación total o parcialmente a temperaturas por debajo de 0°C.



365

7°.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1° a 6°, caracterizado por hacerse la disgregación con gas clorhídrico o equivalente, a presión, refrigerando a la vez.

370

8°.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1° a 7°, caracterizado por utilizarse para hacer la hidrólisis rápida una mezcla de vapor de agua y clorhidrato (vapor de ácido clorhídrico).

375

9°.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1° a 8°, caracterizado por utilizarse en el ciclo operatorio el clorhidrato o vapor de ácido clorhídrico que se desprende en la hidrólisis rápida o en la desacidificación del material hidrolizado, sirviendo para disgregar el material celulósico, o, unido al vapor de agua, para tratar previamente dicho material o desarrollar la hidrólisis rápida, o para varios

380

de dichos fines.

385

10.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1° a 9°, caracterizado por comprimirse o diluirse el clorhidrato desprendido en la hidrólisis rápida o en la desacidificación del material sacrificado, en todo o en parte, de un modo característico, y devolverse luego al ciclo operatorio, preferentemente de modo que el clorhidrato liberado del estado líquido por dilatación pueda aprovecharse para disgregar el material celulósico tratado previamente con una mezcla de vapor de agua y clorhidrato.

390



395

11.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1° a 10, caracterizado por asociarse al proceso de hidrólisis una refrigeración del material hidrolizado, especialmente cuando se hidroliza a temperaturas inferiores a 70°C.

400

12.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1° a 11, caracterizado por reducirse el material desacidificado y sometido a hidrólisis rápida, mediante caldeo característico en presencia de agua con pequeñas cantidades de ácido, a un producto compuesto casi exclusivamente de monosacáridos fermentables.

405

410

13.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1° a 12, caracterizado por efectuarse en una misma vasija la disgregación, la hidrólisis rápida y la desacidificación, así como, en su caso, también el tratamiento previo de la materia prima y la transformación del material

desacidificado en monosas.

415

14.- Modificaciones introducidas en el objeto de la patente de invención nº 108.240 expedida en 9 de octubre de 1928, que recae sobre un procedimiento para la fabricación de glucosa.

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

420

Esta Memoria consta de quince hojas, escritas por una sola cara.

Madrid, 10 de marzo de 1930.

P. A.

