



JUN. 1930

EB/. =

MEMORIA DESCRIPTIVA

para una patente de invención, por veinte años, por " Procedimiento para la preparación de productos de gran valor a partir de sustancias vegetales " a favor de Don Erik Ludvig RINMAN, residente en Djursholm (Suecia). =

—0—0—0—0—0—0—0—0—0—0—0—0—0—0—0—0—

El inventor ha descrito ya anteriormente (véase por ejemplo la patente alemana n° 357.370) procedimientos para preparar productos químicos de gran valor a partir de sustancias vegetales de todas las clases. Estos procedimientos sin embargo no han alcanzado mayor aplicación en la práctica y esto debido a que tanto en sus instalaciones como en el servicio resultaban demasiado caros. El presente procedimiento se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de productos de gran valor a partir de sustancias vegetales, gracias al cual se logra un método de trabajo muy económico, siendo al mismo tiempo los productos obtenidos según el nuevo procedimiento



JUN. 1930

de más valor que los que se obtenían por los métodos ya dados a conocer.

El procedimiento se funda en el hecho, descubierto por el inventor de que las sustancias vegetales de cualquier clase al hervir
15 virse con una disolución acuosa de hidrato de bario o de estroncio o de una mezcla de ambos se transforman en sustancias que por destilación seca, preferentemente en presencia de bases enérgicas, proporcionan grandes cantidades de productos químicos valiosos, como alcohóles, aldehidos, quetonas, hidrocarburos y gas hidrógeno. Según
20 esto el procedimiento estriba en su mayor parte en que las sustancias vegetales se hierven primero en una disolución concentrada de hidrato de bario o de estroncio o con una mezcla de ambos. La ebullición se ejecuta a tan elevada temperatura (la cual sin embargo no debe pasar de 200° C), que las sustancias vegetales se disgregan por cocción y forman combinaciones con la o las bases empleadas.
25 El producto obtenido en la cocción, que se compone de las sustancias tanto solubles como practicamente insolubles en agua y que según la concentración es más o menos espeso, puede en caso necesario, mezclarse con sustancias que activen la realización de la destilación en seco, por ejemplo carbonatos de las bases empleadas o polvo de carbón y a continuación se concentra hasta sequedad y se destila en seco y esto con preferencia en presencia de vapor de agua sobre-calentado. Entonces se forman productos químicos volátiles como alcoholes, aldehidos, ^{cetonas} hidrocarburos y gas hidrógeno en
35 cantidades más o menos grandes según que los hidratos libres de las bases se encuentren o no en cantidades considerables en la destilación seca. Estas sustancias volátiles pasan al destilar en seco, dado el caso juntamente con vapor de agua recalentado y se recogen por los métodos conocidos. En la destilación seca se forma además un residuo que se compone de carbonatos y dado el caso de hidratos de bario y estroncio o mezcla de ambos, dependiendo esto del que se haya empleado para la cocción y de carbón con independencia de que éste se haya agregado o formado. Estas sustancias
40



JUN. 1930

- 3. -

45 inorgánicas se recuperan por combustión en forma adecuada, de mane-
ra que se vuelven a obtener en la forma en que al principio se han
empleado, por ejemplo en forma de óxidos o hidratos, y pueden uti-
lizarse para hervir nuevas cantidades de sustancias vegetales.

50 Para explicar mejor el nuevo procedimiento se mencionará
aquí los siguientes detalles. Como todo el procedimiento es aproxi-
madamente el mismo bien sea que se realice con hidrato de bario uni-
camente o con hidrato de estroncio solo o con mezcla de ambos, para
mayor sencillez se describe la ejecución del procedimiento emplean-
do hidrato de bario, el cual también es más barato que el de estron-
cio.

55 Para realizar la cocción no se requieren más productos quí-
micos que el hidrato de bario. Sin embargo en ciertos casos puede
facilitar la cocción el agregar un poco de carbonato o hidrato só-
dico. Cuando dicha cocción se realiza con hidrato de bario o con
o sin adición de pequeñas cantidades de carbonato o hidrato sódico
60 entonces la masa obtenida después de desecada tiene gran tendencia
a reaccionar vivamente en la destilación seca. Por esto es conve-
niente para realizar la destilación seca agregar sustancias que
retarden la reacción o que tanto la retarden como la activen. Una
de estas sustancias es el polvo de carbón, por ejemplo de madera,
65 el cual preferentemente se agrega antes de la cocción pues no la
estorba en ninguna forma aunque también puede agregarse después de
la cocción. Pero si para el fin indicado se incorporan sustancias
inorgánicas, entonces se deben agregar antes de la cocción y por
lo mismo escogerse de manera que no la dificulten y que activen la
70 destilación seca y la recuperación del hidrato de bario después de
la misma. Entre estas sustancias inórganicas mencionaremos especial-
mente las siguientes, a saber: hidratos u óxidos de calcio magne-
sio, aluminio, cinc y hierro. De estas sustancias es la mejor el
calcio en forma de óxido ó hidrato. No dificulta la cocción y tan-
75 to en ésta como en la destilación seca reemplaza una parte del hi-
drato de bario, de manera que la porción de éste puede escogerse



JUN. 1930

80

más pequeña. La cal actúa también favorablemente en la recuperación del hidrato, de bario por combustión. El magnesio actúa aproximadamente en la misma forma que la cal pero más débilmente y lo mismo ha de decirse del aluminio, del cinc y del hierro.

85

Como materia prima para realizar el presente procedimiento se prestan todas las clases de sustancias vegetales tanto fanerógamas como criptogamas. Sin embargo, no deben pudrirse. En la madera de los árboles frondosos y el junco, la paja y el césped dan en general mayores rendimientos en productos químicos que por ejemplo la madera de las coníferas. Las sustancias vegetales se emplean preferentemente en forma triturada, por ejemplo, en el mismo tamaño que la madera desintegrada ordinaria o los trapos para la fabricación de celulosa o también en forma de serrín. La cocción se efectúa preferentemente en un hervidor rotatorio construido para caldeo directo por vapor y el cual se fabrica para una presión de trabajo de 12 a 15 kg/cm², de suerte que en la cocción pueda llegarse sin peligro a una temperatura de unos 185° C. Sin embargo la temperatura mejor es la de 180° C. Para la cocción se carga la caldera con la necesaria cantidad de sustancias vegetales, las cuales dado el caso se han mezclado de antemano con las bases enérgicas. En servicio regular se emplean naturalmente para esto las bases que pueden obtenerse por regeneración del residuo de la destilación seca. Naturalmente que las sustancias vegetales y los productos químicos pueden mezclarse en la misma marmita. Después de mezclarse las sustancias se introduce en la marmita o caldera agua y preferentemente caliente y dado el caso la que se ha empleado en la fabricación para recoger de los gases los productos químicos arrastrados. La cantidad de agua se elige preferentemente de manera que a 1000 kg. de vegetales secos correspondan a 2 á 4 m³, de agua comprendiendo la ya existente en la mezcla. Se mantiene para la cocción y la destilación seca una basicidad adecuada cuando por 1000 kg. de vegetales secos se toman 2000 kg. de BaOH₂ y 500 kg. de CaO. Esta adición de hidrato de bario y de cal da en la destilación seca un rendimiento de proxima-

90

95

100

105



110 ments 150 kg. de alcohol metílico, acetona, cetona metiletífica y aceites cetónicos junto con 400 á 600 cm³ de gas (hidrógeno) y 75 kg. de otros aceites, todo calculado por 1000 kg. de vegetales.

Después de cargado el hervidor se pone en rotación inyectándole agua caliente. Tiene lugar un desarrollo enérgico de calor, cuando ha cesado el cual se introduce vapor de manera que la temperatura sube en la caldera a 180° C. Esta temperatura se mantiene durante 3 á 5, horas, después de las cuales se termina la cocción. Se vacía por corriente la caldera utilizando el poder térmico del vapor des - prendido y recogiendo las substancias en él existentes, como alcohol metílico, trementina y amoníaco, los cuales se aprovechan por los métodos conocidos. Cuando la masa hervida se ha descargado hasta una presión de 2 á 3 kg/cm², se hacer pasar el contenido de la caldera por insuflación a un depósito adecuado, por ejemplo a un depósito con agitador. Este depósito puede disponerse para caldeo indirecto con vapor o gases calientes de combustión con una temperatura de 200 á 300° C, de manera que pueda concentrarse en el la disolución con sus lodos con el fin de obtener una disolución más espesa, que a continuación llamaremos lejía espesa. Esta lejía espesa se deseca luego en una masa granular o pulverulenta que al calentarla no se con - creciona o funde, sino que en un horno de trabajo continuo provisto de dispositivos espirales para el transporte de la masa a través del mismo, puede destilarse en seco.

La desecación de la lejía espesa puede realizarse prefe - rentemente por medio de cilindros secadores que pueden caldearse in - directamente con vapor o gases calientes y dado el caso también direc - tamente con aire calentado previamente a unos 150° C. Como cilindros desecadores pueden emplearse los que reciben la lejía espesa por el lado exterior del manto cilíndrico y se calientan por dentro o aque - llos que por el lado interior reciben la lejía espesa y se calientan por fuera. En ambos casos puede activarse la desecación por insuflación directa de aire previamente calentado y la masa desecada puede desprenderse en la forma usual mediante raspadores adecuados. También



JUN. 1930

145 pueden emplearse como cilindros desecadores aquellos en que la lejía espesa se introduce por un extremo y la masa desecada se saca por el otro. Estos hornos se calientan preferentemente por fuera mediante gases calientes de combustión y por dentro mediante aire caliente. La masa desecada se tritura luego en un tamaño adecuado de granos (no mayores de 10 mm).

150 La masa desecada de esta forma puede destilarse en seco por cualquier método adecuado, pero preferentemente en un horno de trabajo continuo, estacionario o circulatorio, calentado exteriormente y provisto de dispositivos transportadores de hélice para hacer atravesar la masa por el horno. Esta masa se introduce por uno de los extremos del horno mediante una disposición adecuada de compuertas para impedir que el aire penetre en el mismo y luego se va empujando lentamente al otro extremo del horno en 4 á 8 horas y aumentando lentamente la temperatura de la misma (hasta 400-500° C) y en este extremo se saca el residuo de la destilación seca por una compuerta o un cierre hidráulico. Como esta destilación seca da muy buen resultado cuando se realiza en presencia de vapor de agua, que preferentemente debe ser recalentado, se le introduce por ambos extremos del horno. Para este objeto puede emplearse el vapor que se forma al desecar la lejía espesa cuando está privado de aire. El destilado desprendido puede sacarse por cualquier punto adecuado y cuando se le extrae cerca del extremo más frío del horno, se consigue aprovechar mejor el poder térmico de los gases de la destilación seca. Un buen auxilio para calentar la masa en el horno se obtiene cuando el vapor que se inyecta en el extremo más caliente del mismo, se sobrecalienta de 400 á 500° C. Para realizar dicha destilación seca es de importancia el que los dispositivos transportadores del horno se dispongan de manera que no impidan la corriente de los gases a través del mismo. Por este motivo es preferible emplear una hélice mutilada u otros dispositivos análogos que transporten la masa con la menor formación posible de polvo. Los gases de combustión necesarios para caldear el horno se introducen por el extremo de éste en que se saca la masa y deben poseer una temperatu-

155

160

165

170

175



8 JUN. 1930

ra de 500 a 700° C. Se hace que bañen el horno o por lo menos la cara inferior del mismo hasta el otro extremo, por donde escapan con una temperatura de unos 200° C.

El destilado que sale del horno se conduce primero a través de un colector de polvo para separar este y luego se lo condensa en la forma usual por enfriamiento a la temperatura del local de suerte que las substancias condensables se separen por condensación lo más perfectamente posible y se separen de los gases que se componen principalmente de hidrógeno (90%). Los productos condensados se separan luego en un frasco florentino el cual separa los aceites de la porción acuosa del destilado. Los aceites pueden luego purificarse por hidrogenación y rectificación. El destilado acuoso se trata por el contrario en una columna continua, de manera que se obtenga un concentrado aproximadamente de 96%, que se compone de alcohol metílico acetona, cetona metiletílica y aceites cetónicos. Como el destilado bruto contiene de ordinario amoníaco, para separar los productos se debe emplear preferentemente una columna doble, de manera que el amoníaco pueda separarse de la segunda columna por lavado con ácido sulfúrico. En efecto no es tan conveniente agregar ácido al destilado bruto, pues entonces se forma fácilmente pez en la columna y la combinación amoniacaal formada se diluye e impurifica más. La columna se debe también proveer de separador para el aceite cetónico. Cuando se quiere preparar del concentrado bruto los diversos productos en forma pura, esto puede realizarse con auxilio de una lejía concentrada de sosa caústica según los métodos ya descritos por el inventor. Pero entonces la acetona metiletílica y los aceites cetónicos se obtienen mezclados con agua. Para eliminar esta puede efectuarse preferentemente un tratamiento con cal sin apagar. Si se quiere emplear como combustibles para motores todas las substancias que existen en el concentrado bruto, entonces se las hidrogena preferentemente con gaz hidrógeno, obteniéndose productos muy estables. Como el hidrógeno obtenido en la destilación seca es de un tanto por ciento muy elevado, después de purificado convenientemente se le puede emplear



JUN. 1930

180

para las hidrogenaciones aquí necesarias y para la producción sintética de amoníaco.

185

El residuo de la destilación seca, con independencia de que se obtenga en forma húmeda o seca, se somete a una combustión para recuperar el hidrato de bario en la forma de óxido o de hidrato y también las sustancias inorgánicas que se han empleado como

190

aditamentos, las que entonces se obtienen como óxidos. Cuando entre estas sustancias existe aluminio, cinc o hierro, entonces estas se obtienen en combinación química con el bario. La combustión se realiza por los métodos conocidos y se activa introduciendo vapor de agua, de manera que el bario se obtiene en forma de hidrato o en combinación química, como antes se ha indicado, se activa la combustión cuando el carbonato de bario se mezcla con carbonato de calcio y carbón. Se requiere por ejemplo el quemar solo en una atmósfera de vapor para transformar completamente en hidrato el carbonato de bario.

195

Por lo que toca a los detalles del procedimiento, advertiremos lo siguiente. La cantidad de productos químicos empleados puede variar de diversa forma. Una combinación que da buen resultado, se ha indicado ya anteriormente. La cantidad de bario puede variar desde 1200 hasta 3600 kg. de BaO_2H_2 , por 1000 kg. de vegetales

200

secos. La cantidad de cal puede variar de 300 á 700 kg. de CaO . Cuando se emplea óxido de aluminio, entonces se les escoge con preferencia en cantidad equivalente a la del bario. Si existe al mismo tiempo cal, entonces no es necesario escoger mayor la cantidad de óxido de aluminio.

205

Como la reacción entre el hidrato de bario y las sustancias vegetales se funda en que la sal de lignina tiene con bario en la disolución formada del hidrato de bario y de los hidratos de carbono de las sustancias vegetales, una gran solubilidad, la cocción se efectúa preferentemente siendo elevada la concentración de estas

210

sustancias. También el hidrato calcico se disuelve en cantidad considerable en esta disolución y contribuye por lo mismo para realizar



JUN. 1930

- 9. -

la reacción. Cuando en la cocción se emplea una adición de carbonato o de hidrato sódico esta adición se debe escoger preferentemente tan pequeña que no actúe dificultando la combustión del carbonato de bario, pues entonces existe la complicación de tener que separar del residuo seco de la destilación el exceso de carbonato antes de la combustión. Por lo demás el agregar carbonato sódico da por resultado que la reacción en la destilación seca se realice con más tranquilidad.

220 Al desecar la lejía espesa para introducirla en el horno de destilación seca no conviene sobrepasar una temperatura de 150° C. pues a temperaturas más elevadas comienza la descomposición de la masa.

225 La destilación seca empieza ya a unos 180° C. y se realiza con viveza a 190° C. desprendiéndose calor. La reacción permanece entonces viva hasta 300° C. pero se realiza con más lentitud. El desprendimiento de hidrógeno es muy vivo hasta 300° C. pero luego decrece para volver a activarse a 400° C. subiendo hasta 500° C. El gas hidrógeno que se forma a temperaturas superiores a 400° C. se origina por descomposición del vapor de agua en presencia de carbón y de hidrato de bario. La formación de acetona y de cetona metilética tiene lugar principalmente por bajo de 400° C. Por consiguiente cuando principalmente se quiere obtener estos últimos productos, no conviene en la destilación seca llevar la temperatura por encima de unos 235 400° C. Como la destilación seca requiere solo una pequeña admisión de calor, el horno de destilación puede calentarse preferentemente por vía eléctrica.

Hasta aquí hemos supuesto que la desecación de la lejía espesa y la destilación seca se realiza en diversos aparatos. Pero 240 también es posible realizar en el mismo aparato, por ejemplo en un horno rotatorio tanto la desecación como la destilación seca.

En la prosecución de los ensayos con este procedimiento ha descubierto el inventor, que puede realizarse aún más económica -



1930

- 245 mente cuando en la disgregación por cocción de las sustancias vege-
tales se emplea una cantidad de hidrato de bario de estroncio o de
mezclas de estos hidratos entre sí o con óxido de calcio etc., como
la que se requiere para dicha disgregación por cocción y cuando la
cantidad de las bases arriba indicadas o de sus mezclas necesaria pa-
250 ra la destilación seca se agrega en forma de óxidos a la disolución
espesa obtenida en la cocción, dado el caso, después de concentrada.
Para la disgregación propiamente tal por ebullición sola se requiere
entonces aproximadamente la mitad de la cantidad de bases que se ne-
cesitan para obtener un buen rendimiento en productos químicos en
255 la destilación seca. Por ejemplo, cuando se emplea para la cocción
óxido de bario entonces solo se requieren aproximadamente 1000 g.m
de este óxido por un kg. de sustancias vegetales (calculado en subs-
tancias completamente secas). Por consiguiente en la coadura no se
requiere emplear una adición de agua superior a unos 1000 ó cuando
260 más 1500 g. de ésta (incluida en el cálculo el agua existente en las
sustancias vegetales brutas) por cada 1000 g. de sustancias vege-
tales completamente secas. Por lo demás la cocción se realiza en la
misma forma que antes se ha descrito realizando durante la cocción y
después de la misma insuflaciones y esto recogiendo el alcohol metá-
265 lico, el gas hidrógeno y otras sustancias formadas en la cocción.
Tanto el alcohol metílico como el hidrógeno se forman en la cocción
en cantidades considerables, cuando se la realiza a una temperatura
elevada de 180° C. Al hervir madera se forman por ejemplo unos 15 g.
de alcohol metílico y 3 á 4 g. de gas hidrógeno por cada 1000 g. de
270 madera seca.

La disolución obtenida en la cocción se alcaliniza luego
agregando la cantidad que falta de bases en forma de óxido, emplean-
do por ejemplo al servirse de bario unos 1000 g. cuando al hervir
se han empleado 1000 g. de bario por cada 1000 g. de sustancias ve-
275 getales, secas. Cuando esta adición se hace a la disolución cuando
aún conserva una temperatura de unos 100° C. entonces tiene lugar
una reacción viva desprendiéndose calor y evaporándose el agua.



JUN. 1930

Como ejemplo de la ejecución del procedimiento de esta forma mencionaremos el siguiente: Admitiremos que se han de disgregar
280 por cocción 1000 g. de madera molida que contienen 300 g. de agua.

A la madera se mezcla una mezcla de 1000 g. de BaO, 100 g. de BaCO₃
y 150 g. de CaO, y se bombean luego en la caldera 900 g. de agua con
una temperatura de 80° C. Cuando el agua se ha introducido en la cal-
dera y reaccionado con los productos químicos, la temperatura por
285 el calor desarrollado sube a unos 180° C, caso de que no se haya cal-
culado con ningún calor para el caldeo de la caldera o hervidor en
sí mismo. Pero para realizar la cocción se necesita introducir unos
100 g. de vapor. Cuando se ha terminado la cocción y vaciado la cal-
dera por insuflación aquella contiene proximamente 1150 g. de agua y
290 cuando la temperatura de ésta se ha dejado descender a 100° C, en la
disolución quedan retenidos solo 950 G. de agua. La disolución se
mezcla ahora con 1000 g. de BaO, 100 g. de BaCO₃ y 150 g. de CaO. En-
tonces se evaporan unos 300 g. de agua, de manera que la cantidad de
ésta desciende a 650 g. Como la masa para una destilación seca en
295 horno de trabajo continuo debe estar suficientemente seca, se requie-
re eliminar todavía 300 g. de agua, la que se expulsará por deseca-
do, por ejemplo en cilindros secadores o por caldeo mediante aire
caliente de la masa extendida en capas delgadas sobre una banda sin
fin. Con este método se ahorra una cantidad considerable de calor
300 en comparación con el antes descrito.

Cuando las substancias vegetales o los fermentos químicos
empleados contienen azufre, entonces conviene tanto al hervir como
después, al alcalinizar, agregar una cantidad de superóxido de ba-
rio (o de estroncio) tan grande que este azufre se transforme por
305 completo en sulfato de bario, de manera que en los productos forma-
dos en la ebullición y en la destilación seca y que pasan en des-
tilación no exista azufre alguno. El sulfato de bario se reduce en-
tonces en sulfato de bario cuando el carbonato de bario del resi-
duo de la destilación seca se regenera por combustión reductora en
310 óxido de bario.



315 Para que la cantidad de azufre al emplear repetidas veces la misma cantidad de bario no se eleve, solo se necesita separar cada vez 5 ó 10 % del óxido de bario regenerado por combustión y lixiviarlo con agua, formándose hidrato y sulfhidrato de bario. El primero vuelve a emplearse en la fabricación, mientras que el sulfhidrato se separa y se trata con anhídrido carbónico para recuperar el carbonato.

320 Cuando las sustancias vegetales empleadas contienen ácido silícico, se puede éste eliminar al mismo tiempo que el azufre separando de los 5 á 10 % separados óxido de bario, hidrato de éste obteniéndose como residuo hidrato y silicato de calcio.

/N O T A/

325 Descrito suficientemente el presente invento lo que se declara como de novedad ó invención propia, son las siguientes reivindicaciones:

330 1. - Un procedimiento para la preparación de productos de gran valor a partir de sustancias vegetales, caracterizado porque las sustancias vegetales se disgregan primero por coadura con una disolución acuosa de hidrato de bario o de estroncio o de una mezcla de ambos, después de lo cual la disolución obtenida con el precipitado en ella existente, dado el caso después de agregar una sustancia neutra, por ejemplo polvo de carbón, se concentra hasta sequedad y se somete a una destilación seca.

335 2. - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la destilación seca se realiza en presencia de vapor de agua, sobrecalentado.

340 3. - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque ya el hervir se agregan sustancias inorgánicas, como óxido de calcio, de magnesio, de aluminio y similares, con el fin de activar tanto la cocción como la destilación seca y la recuperación subsiguiente del hidrato de bario o de estroncio o de



JUN. 1930

la mezcla de ambos empleada.

345 4. - Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 3, caracterizado porque en la cocción de las sustancias vegetales solo se emplea la cantidad de hidrato de bario o de estroncio o de mezcla de estos hidratos entre sí o con óxido de calcio, etc., que se necesita para la disgregación por cocción y porque luego la cantidad necesaria para la destilación seca de las bases mencionadas o de las mezclas de las misma se agrega en forma de óxidos a la solución espesa obtenida en la cocción, dado el caso después de concentrarla.

355 5. - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 4, caracterizado porque tanto en la cocción como en la subsiguiente alcalinización se agrega tanto superóxido de bario o de estroncio que el azufre existente en las sustancias vegetales o en los productos químicos empleados se transforme completamente en sulfato.

6. - " Procedimiento para la preparación de productos de gran valor a partir de sustancias vegetales " según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

360 Consta esta descripción de trece hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, á 18 de Julio de 1930. -

Leocadio López y López. -

P.F.-