



154067

154067

MEMORIA DESCRIPTIVA

QUE ACOMPAÑA LA SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION A FAVOR DE D. JOSÉ SANTAMARÍA ZAMORA Y D. BALBINO DIGÓN NOGUÉS, RESIDENTES EN BARCELONA Y DOMICILIADOS EN AVDA. DEL GENERALÍSIMO FRANCO, 319 - 4ª, POR: "UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN NUEVO CARBURANTE SINTÉTICO".

La obtención de carburantes sintéticos tiene como punto de partida la unión del hidrógeno con el carbón, mediante condiciones especiales de presión y temperatura en presencia de catalizadores. Hasta hoy son varios los procedimientos conocidos partiendo de este principio, pero todos ellos son de rendimiento económico limitado, puesto que la citada reacción es fuertemente endotérmica y para que se realice en buenas condiciones es necesario un suministro importante de energía y la colaboración de caros y delicados catalizadores.

Podemos llegar al mismo resultado mediante un rodeo, valiéndose de los recursos que nos proporciona la Naturaleza en forma de materias primas, en las cuales la unión del carbono y el hidrógeno ya se ha verificado, correspondiendo al hombre la labor de seleccionarlas y transformarlas.

Estas materias son los aceites de semillas y cereales, pero por su escasez y gran aplicación a otras industrias y para la alimentación, hacen imposible la industrialización de los carburantes que de ellos hemos obtenido.

En cambio los líquidos que exudan ciertas coníferas, más comúnmente, el pino negral o rodeno, que se solidifican al contacto del aire, constituyendo las llamadas resinas, las cuales producen por destilación ciertos aceites, que por su abundancia y limitada aplicación industrial podemos considerarlos respecto a los carburantes sintéticos como el petróleo natural a la gasolina.

Estos aceites de resina, convenientemente depura-



154067

30 - dos y neutralizados son mezclas de hidrocarburo no saturados de elevado peso molecular y de ellos se parte para la aplicación del nuevo procedimiento cuya descripción es objeto de esta Memoria.

Este procedimiento sirve indistintamente para  
35 - tratar resina bruta o colofonia, con la sola diferencia, que la resina bruta posee entre un 15 a un 18% de hidrocarburos llamados terpenos, de fórmula  $C_{10}H_{16}$  los cuales no sirven por si solos como carburantes líquidos, por tener un punto de inflamación excesivamente elevado, el  
40 - cual oscila entre  $35^{\circ}$  y  $40^{\circ}$  C., pero mezclado al obtenido posteriormente del resto de la resina puede utilizarse con buen rendimiento, pues la característica esencial de este nuevo carburante es su bajo punto de inflamación, el cual oscila entre  $10^{\circ}$  y  $15^{\circ}$  centígrados.

45 - La colofonia es un subproducto que se obtiene de la destilación de la resina bruta, de cuya operación se han extraído del 15 al 18% de los hidrocarburos citados, que con un 30 al 35% de rendimiento en carburante obtenido de los aceites que de ella destilan, da de un 45 a un  
50 - 58% de carburante líquido de un poder calorífico muy superior al de la gasolina corriente, siendo su densidad de un 10% aproximadamente más elevada que la del carburante usual, por corresponder este nuevo carburante a la serie cíclica o de cadena cerrada, pues sabido es que a  
55 - igualdad de punto de ebullición entre hidrocarburos de cadena abierta y cadena cerrada, estos últimos tienen una densidad mayor que aquellos.

Como la producción actual en España de colofonia es insuficiente para una explotación en gran escala del  
60 - presente procedimiento, tendría que incrementarse la recolección de resina bruta entre la infinidad de pinos existentes en la península cuya resina no se aprovecha, por consiguiente todo cálculo para la instalación y explotación industrial de este procedimiento, en lo referente a la capacidad y dimensiones de los aparatos, serán  
65 - a base de resina bruta, sin perjuicio de tratar toda la colofonia que esté en exceso en el mercado Nacional y darle de este modo fácil salida.

No obstante el procedimiento presente de obtención de carburante líquido es a partir de la colofonia,  
70 - ya que la obtención de los hidrocarburos llamados terpe-



154067

nos es sobradamente conocida, pues se trata de una simple destilación de la resina, quedando de subproducto, como antes hemos indicado, la materia llamada colofonia.

- 75 - La colofonia al someterla a destilación pirogenada, se descompone en líquidos cuya aspecto físico es similar a los aceites y cuyas características son las siguientes: El punto de ebullición oscila entre  $100^{\circ}$  a  $340^{\circ}$  C. y una densidad comprendida entre  $0.800$  a  $1.050$ , lo cual hace suponer como así ocurre en realidad, que no es una especie química sino una mezcla de hidrocarburos, cuyo peso molecular aumenta paralela y progresivamente al punto de ebullición y según hemos indicado al principio de estas líneas la fórmula de estructura va así mismo complicándose,
- 80 - de lo cual deducimos lo siguiente: Como la fórmula de estructura va complicándose al propio tiempo que varían sus constantes físicas, el tratamiento a que hay que someter a una fracción y a otra más complicada es distinto, por lo tanto la operación previa consiste en una destilación fraccionada del aceite. En nuestros ensayos hemos trabajado con tres fracciones; una hasta  $180^{\circ}$  C., otra hasta  $260^{\circ}$  C. y la tercera hasta  $340^{\circ}$  C., naturalmente que mientras mayor sea este fraccionamiento, mejor serán las condiciones de trabajo y por lo tanto mayor rendimiento industrial.

- 95 - Una vez separadas estas fracciones procedemos a su transformación, sometiéndolas a la acción del calor y en presencia de catalizadores, mediante una cámara de reacción.

- La primera fracción pasa por la cámara de reacción a la presión normal y a unos  $350^{\circ}$  C. de temperatura, la segunda elevamos la temperatura hasta  $425^{\circ}$  C. y de un modo progresivo elevamos la presión entre 6 y 8 atmósferas, y por último hasta un límite de  $500^{\circ}$  C. y unas 12 a 15 atmósferas pasamos la tercera fracción.
- 100 -

- Hemos observado que existe para cada fracción una temperatura y presión de máximo rendimiento, las cuales están comprendidas en las cifras citadas anteriormente.
- 105 -

- Los aparatos necesarios consisten, en primer lugar, en unas calderas a fuego directo, para proceder a la destilación de la primera materia y preparar el aceite bruto, ya sea resina o colofonia; estas calderas deben ser de alimentación continua, para lo cual será necesario otras calderas auxiliares para fundir la resina, caldeadas con los humos procedentes de calentar las calderas de destilación, produciendo que no exceda de  $100^{\circ}$  C. a fin de que no
- 110 -



154067

- 115 - destilen hidrocarburos ligeros que se perderían en la atmósfera. Estas calderas de fusión están alimentadas continuamente con elevadores de cangilones y la resina fundida es introducida en la caldera de destilación por medio de un inyector a nivel constante.
- 120 - El aceite así obtenido se deja sedimentar en grandes depósitos, a fin de separar y recoger de un 2 a un 3% de aguas ácidas, estas aguas ácidas contienen ácido acético en proporción suficiente para permitir su aprovechamiento industrial.
- 125 - Luego se procede a separar fracciones mediante una destilación fraccionada, éstas tendrán que ser lo más homogéneas posible y la práctica industrial fijará el número de ellas.
- Las fracciones a medida que se vayan obteniendo
- 130 - se almacenarán para su ulterior utilización o bien puede procederse a su tratamiento directamente, pasando de la caldera de destilación a la cámara de reacción. En la práctica hemos observado que un mismo catalizador no presenta la misma actividad en unas fracciones que en otras,
- 135 - lo cual supondría una renovación del mismo para conseguir un buen rendimiento. Esto se subsana instalando una batería compuesta de varias cámaras de reacción, dispuestas en paralelo, convergiendo sus correspondientes tubos de entrada y salida de vapores de aceite, provistos de sendas llaves de paso, a un tubo general con su correspondiente llave de paso, procedente de la caldera de destilación y otro igual que agrupa los tubos de salida.
- Las calderas de destilación, como su objeto es el de producir vapores, en este caso de aceite, no tienen que
- 145 - diferenciarse en absoluto de las de producción de vapor de agua, ya que en ellas se aprovecha mejor el calor del hogar, por lo tanto serán de este tipo, procurando que los llamados tubos de agua sean accesibles para su limpieza por si se formasen incrustaciones, cook, etc.
- 150 - La cámara de reacción o transformación tiene por objeto contener el catalizador y permitir su caldeo para activarlo, a fin de que los vapores de aceite se transformen en compuestos más volátiles por la acción combinada del catalizador y la temperatura, teniendo en cuenta que la
- 155 - transformación en compuestos más ligeros también se consigue sin catalizadores, pero su rendimiento es insignifican-



154067

te puesto que hay que elevar excesivamente la temperatura, con lo cual se destruye un porcentaje elevado de aceite, transformándose en gases combustibles, coque y alquitrán por lo tanto la presencia de los catalizadores es como ya se ha indicado, para trabajar a temperaturas más bajas, siendo por otra parte labor delicada la elección de los mismos, pues si bien se consigue reducir la temperatura con todos los ensayados, el rendimiento en carburante es mayor con unos que con otros.

160 - Inyectando vapor de agua, se consigue una reducción notable de los residuos de carbonilla, procedente de la descomposición del aceite y un aumento en el rendimiento de carburante, debido a descomponerse el vapor de agua en óxido de carbono e hidrógeno nascente a expensas del residuo carbonoso; este hidrógeno nascente reacciona instantáneamente con fracciones de moléculas de aceite que se hubiesen transformado en alquitranes al unirse con otras en las mismas condiciones.

175 - No especificamos la obtención del aceite de resina, así como los tratamientos de orden industrial a que hay que someter a la resina por ser procedimientos sobradamente conocidos, siendo por lo tanto, el objeto del presente procedimiento, obtener carburante líquido partiendo del citado aceite de resina, no obstante indicaremos la proporción de aceite en tanto por ciento que se obtiene de la colofonia, o sea de la resina una vez se ha extraído de ella de un 15 a un 18% de terpenos.

185 -

De 100 Kgs. de colofonia	Eter de resina	4' --	Kgs.
se obtienen:	Aceite de "	84' --	"
	Gases combust.	3' --	"
	Aguas ácidas	2' 50	"
	Coque y perds.	6' 50	"

190 - De lo dicho se deduce, que entre un 18% de terpenos y un 4% de éter de resina, se obtiene ya un 22% aproximadamente de carburante líquido sin ningún requisito especial, siendo el objeto de la presente patente como ya hemos indicado aumentar la proporción de carburante tratando convenientemente el 84% de aceite antes indicado, habiendo llegado, en nuestros ensayos a transformar de un 30 a un 195 - 35% de dicho aceite.

El producto que sale de la cámara de reacción tiene una densidad próxima a uno, su color es pardo rojizo y contiene un 30% de hidrocarburos ligeros, un 20% de



154067

200 - alquitrán y desprende un 15% de gases combustibles y el resto de aceite que no ha reaccionado y que se puede volver a tratar de nuevo.

- Resumen del proceso industrial: 1º - Destilación de la resina bruta o de la colofonia, para obtener el aceite bruto. Aparatos: a) Caldera de fusión de la resina o colofonia, alimentada con elevador de sangüenas. b) Caldera de destilación continua con fondo cambiante, alimentada por la caldera anterior mediante un inyector a nivel constante u otro dispositivo semejante. c) Serpentin de refrigeración.
- 210 - d) Depósitos de sedimentación para separar las aguas ácidas, en número suficiente para un reposo de 4 o 5 días. 2º - Purificación del aceite bruto, libre ya de aguas ácidas, mediante destilación fraccionada para separar del 15 al 18% de terpenos, del 3 al 4% de éter de resina y tres fracciones de aceite. Aparatos:
- 215 - a) Caldera de destilación fraccionada. b) Serpentes de refrigeración. c) Depósitos para almacenar las fracciones. 3º - Grupo de transformación del aceite en gasolina. Aparatos: a) Caldera de destilación continua. b) Dos cámaras de reacción dispuestas en paralelo para funcionar alternativamente. c) Serpentes de refrigeración, cuyo líquido de refrigeración es el aceite de alimentación de la caldera. d) Filtros de carbón activo para retener el benzol. De estos grupos pueden
- 225 - instalarse tres, una para cada fracción de aceite. 4º - Separación de los productos de la reacción. La gasolina formada pasará a los depósitos destinados a los terpenos del párrafo 2º apartado c), para su ulterior purificación y los aceites que no se hayan transformado, pasarán según sus respectivos puntos de ebullición, a los depósitos correspondientes citados en el mismo párrafo, para ser tratados nuevamente. Aparatos: a) Caldera de destilación fraccionada. b) Serpentes de refrigeración. 5º - Purificación de la
- 230 - gasolina mediante lavados con ácido sulfúrico, hipoclorito y sosa cáustica.
- 235 -

N O T A

Esta patente se refiere a:

1º - Un procedimiento de obtención de un nue-



154067

240 - vo carburante sintético especialmente caracterizado por partir de los aceites obtenidos por destilación de la resina.

245 - 2ª - El propio procedimiento especialmente caracterizado por obtener vapores de aceite de resina mediante una caldera de destilación, estos vapores pasan a la cámara de reacción donde sufran su transformación, ante la presencia de catalizadores compuestos de óxidos metálicos y bajo la acción del calor para activar sus efectos. Los vapores de aceite entran en esta cámara mezclados con vapor de agua, con el fin de aumentar la acción catalítica por efecto de la descomposición del vapor de agua al encontrar residuos de cook formados al descomponerse el aceite. El vapor de agua oxida los residuos de cook en forma de óxido de carbón, limpiando de este modo la superficie del catalizador, pues el carbón formado sale en forma de gas al descomponerse como queda dicho el vapor de agua deja por otro lado hidrógeno nascente el cual hidrogena los hidrocarburos no saturados, quedando por efecto de dicha reacción hidrocarburos saturados de menor densidad.

265 - 3ª - El propio procedimiento especialmente caracterizado por la obtención de un producto de densidad próxima a uno, color pardo rojizo que contiene un 30% de hidrocarburos ligeros (que constituyen el nuevo carburante sintético) solos o mezclados con los terpenos procedentes de la primera destilación de la resina.

4ª - "Un procedimiento de obtención de un nuevo carburante sintético".

Todo tal y como queda descrito.

Consta esta Memoria de siete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 10 de julio de 1941.-

B. A.  
EL AGENTE OFICIAL DE LA P. I. y C.

154067