

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

198197



MEMORIA DESCRIPTIVA

para

Una PATENTE DE INVENCION; por veinte años,
en España, a favor de DON CARLOS FERNANDEZ
HERMO, domiciliado en Noya. (La Coruña)

por

"PROCEDIMIENTO DE SACARIFICACION DE RESIDUOS
DE LA MADERA, PARA UNA POSTERIOR OBTENCION DE
ALCOHOL ETILICO".

198197



5 El presente procedimiento de obtención de alcohol etílico a partir del serrín se basa en una transformación química mediante la acción del ácido sulfúrico y la temperatura, de la celulosa de la madera en glucosa, proceso llamado sacarificación de la madera o hidrólisis de la celulosa. Las disoluciones azucaradas obtenidas se fermentan y el líquido alcohólico que da la fermentación se destila y rectifica dando alcohol etílico de 96%.

10 Los trabajos experimentales de hidrólisis se hicieron en un autoclave de 2,5 litros de capacidad calentado eléctricamente y con un grifo para extraer muestras de su interior, que analizadas iban indicando la marcha de la reacción.

15 Se comenzó estudiando la influencia de la presión, variando ésta desde 3 kg/cm². en adelante y manteniendo constante la acidez, que para esta serie de pruebas fué del 1 %. La cantidad de serrín fué de 100 gramos para todas ellas.

20 Se entiende que al nombrar las presiones va aparejado el valor de las temperaturas correspondientes, que son las que realmente interesan, pero por costumbre se nombran siempre las presiones. En estas experiencias se llegó a la conclusión de que al aumentar la presión disminuía el tiempo de hidrólisis y crecía el tanto por ciento en glucosa. Así para 3 kg/cm². el tiempo requerido era de 100 minutos y la riqueza de la disolución era del 3%. Para 4 kg/cm². era 90 minutos y 5,6 %. Para 5, era 25 60 minutos y cerca del 7 % y para 6 y 7 kg/cm². estaba compren-

198197



30 dido entre 30 y 45 minutos, no pasando la riqueza del 7 %. Después que se llegaba al máximo, el tanto por ciento en glucosa disminuía debido a la destrucción por el calor y a no ser repuesta rápidamente la cantidad destruída, por formación de nueva glucosa

35 El residuo que se sacaba de la autoclave, de color pardo debido a la caramelización de la glucosa destruída, previo un lavado, fué hidrolizado repetidas veces en las mismas condiciones de presión y acidez que el serrín y los rendimientos obtenidos en glucosa eran bajísimos (alrededor del 0,7 % después de 45 minutos de calentamiento), pero si se subía la presión a 10 o 12 kg/cm². (180 a 190° c.) los rendimientos variaban desde el 2 al 3 1/2 %. Esto indica que en el serrín hay una fracción de celulosa que se hidroliza fácilmente a baja presión y una segunda constituía por celulosa más resistente, que necesitaba un 40 tratamiento más enérgico. La primera fracción está constituída por las pentosanas y las hemicelulosas, fácilmente hidrolizables, dando las primeras, pentosas reductoras pero no fermentestibles y las segundas, glucosa. El rendimiento conseguido en esta operación era siempre alrededor del 20 % respecto al peso de serrín 45 seco, es decir, de cada 100 gramos de serrín se hidrolizaban 20 transformándose en glucosa. Para conseguir rendimientos mas altos hay que elevar la presión.

50 Debido a la composición del serrín de pino se perfeccionó la hidrolisis ajustándola a dicha composición. Esto es, se hidrolizan primero las hemicelulosas con tratamiento poco enérgico (de 6 a 8 kg/cm². que corresponde a temperaturas comprendidas entre 150 y 170 grados) y posteriormente se hidroliza el residuo con tratamiento mas drástico (11 ó 12 kg/cm².) pero combinadas 55 de tal modo que dan origen a un proceso de enriquecimiento. Es decir, la disolución obtenida de una hidrolisis de residuo, con una concentración del 3,5 % en glucosa se utiliza como líquido



198197

60 hidrolizante de serrín nuevo. Esta operación se ejecuta entre
6 y 8 kg/cm². con lo que se hidrolizan las hemicelulosas, au-
mentando la concentración del líquido hasta un 8 % aproxima-
damente, Esta disolución se trata, como luego se verá, para
la fermentación posterior y, al residuo de serrín se le aña-
de nuevo ácido sometiéndolo a una hidrolisis de celulosa a 12
kg/cm². La disolución obtenida, con una concentración baja, se
65 enriquece usándola como líquido hidrolizante de serrín nuevo.
Y así el proceso sigue ininterrumpido estos dos pasos: hidroli-
sis de residuo y enriquecimiento con serrín nuevo, dejando
éste un residuo para seguir el proceso. Este modo de hidro-
lizar tiene las ventajas siguientes: 1ª - Rendir una disolu-
70 ción concentrada. 2ª- La de usar para dos hidrolisis una can-
tidad de ácido que antes solo se usaba en una, es decir, se
consume la mitad de ácido, 3ª - Se aprovecha bastante el se-
rrín y se ahorra calor, pues en la segunda hidrolisis, o de
enriquecimiento ya se hace con líquido caliente.

75 Un segundo factor de la hidrolisis de la madera es la
acidez, pero como con el uso de ácido sulfúrico del 6,5 al
1 % ya se consigue un buen rendimiento, es inútil emplear con-
centraciones superiores, pues además de suponer un gasto de
ácido, ejerce una acción desfavorable, ya que es mayor la des-
80 trucción de la glucosa formada.

La manera de preparar el ácido sulfúrico al 1 % es aña-
dir el ácido comercial al agua en las proporciones convenien-
tes para que dé el tanto por ciento requerido. Sin embargo,
una manera mejor es adsorberlo en sulfato cálcico y añadir es-
85 ta masa al serrín. Introducida esta mezcla en el autoclave se
añade el agua necesaria.

Un tercer factor, y muy importante, es la relación de pe-
so de serrín a peso de ácido. Dicha importancia procede de la
adsorción que ejerce el residuo del serrín sobre la disolución

198197



90

glucosada y cuya cuantía es alrededor del 150 %.

95

Trabajando con relaciones serrín/ácido bajas (1/4 por ejemplo) la cantidad retenida, en comparación con la que se saca, es importante, por lo que conviene lavar con agua caliente dicho residuo para extraerle la glucosa. Si la relación de serrín/ácido es alta (1/10, por ejemplo), la cantidad de glucosa retenida por el residuo, sino despreciable, es mucho menor.

Veamos dos ejemplos:

100

1ª - Con 100 grs. de serrín y 400 c.c. de ácido sulfúrico al 1 %, se obtiene después de someterlos a una hidrólisis de 6 kg/cm²., un máximo de 6 % de glucosa. Se vacían de la autoclave 250 c.c. de disolución en la que hay 15 grs. de glucosa. Quedan adsorbidos en el residuo 150 c.c., es decir 9 gr. de glucosa, cantidad bastante importante si se la compara con los 15 extraídos.

105

2ª - 100 gramos de serrín y 1.000 c.c. de ácido sulfúrico al 1 % en una hidrólisis a 6 kg/cm². como la anterior. Se vacía el autoclave y salen 850 c.c. al 4%, es decir, se obtienen 34 grs. de glucosa; quedan adsorbidos por la lignina o residuo 150 c.c. que al 4 % contienen 6 grs. de glucosa. Como se vé, es una cantidad 5,5 veces menor, en cambio en el primer ejemplo es casi 1,7 veces menor.

110

115

120

Por esta causa pudiera parecer que es preferible trabajar con relaciones serrín/ácido altas, ya que se pierde poca glucosa por adsorción y porque además se hidroliza una cantidad mayor de celulosa, alcanzándose rendimientos superiores al 30 %, referidos a serrín seco. Pero ésto no es conveniente desde el punto de vista económico puesto que de este modo se manejan grandes cantidades de líquido para las que se necesitan grandes cubas de fermentación y poner en juego gran cantidad de calor en la calefacción del autoclave y sobre todo en la operación final de destilación y rectificación. Debido a estos obstáculos las relaciones mas apropiadas de trabajo son las bajas (1/2 a 1/4)

198197



125 y una posterior extracción de la glucosa retenida en la lignina o residuo por lavado con una cantidad conveniente de agua caliente, o por prensado.

130 Las disoluciones de glucosa obtenidas se neutralizan con cal hasta reacción alcalina (pH 10) con lo que precipita además de sulfato cálcico, hidróxidos metálicos principalmente el de hierro, puesto que los iones férricos estorban la fermentación y de este modo se eliminan. El producto neutralizado se filtra o se deja decantar durante uno o dos días. El líquido clarificado, ahora con reacción alcalina debido al hidróxido cálcico, se calienta y mediante adición de ácido sulfúrico se pone a un pH óptimo para la fermentación (pH 4 ó pH 5). Vuelve a precipitar sulfato cálcico y se filtra en caliente.

135 El líquido así tratado es apto para fermentar con levadura de cerveza y adición de sales amónicas o urea, dando rendimientos cercanos al 70 % referidos al azúcar total de la disolución; pero como hay un pequeño tanto por ciento de azúcares reductores no fermentestibles (xilosa) el rendimiento es en realidad algo mayor,

140 La fermentación de estas disoluciones azucaradas a alcohol así como la retificación de éste, desde una concentración del 3 % hasta el 96 % son operaciones harto conocidas en la industria y no son objeto de esta patente.

N O T A

La presente patente de invención consta de las siguientes reivindicaciones:

150 1ª.- Procedimiento de sacarificación de residuos de la madera para una posterior obtención de alcohol etílico, caracterizado porque en el se usa ácido sulfúrico al 1 %.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque el ácido sulfúrico comercial se mezcla con sulfato cálcico formando una masa sólida de mas facil manejo.



198197

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a; caracterizado por el uso de dos etapas: a) - De hidrólisis, a presión de 12 kg/cm². , de la celulosa del residuo de la etapa de enriquecimiento y , b) - De hidrólisis, a 8 kg/cm². de serrín nuevo con el líquido de la anterior etapa, dejando esta segunda hidrólisis el residuo que se usará en otra etapa a).

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a, 2^a y 3^a caracterizado por el uso de bajas relaciones de serrín/ácido siendo éstas alrededor de 1/4.

5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado por la neutralización con cal viva hasta reacción alcalina, en la que además de precipitar sulfato cálcico, lo hacen también en forma de hidróxidos los iones metálicos perturbadores de la fermentación y

6^a.- PROCEDIMIENTO DE SACARIFICACION DE RESIDUOS DE LA MADERA, PARA UNA POSTERIOR OBTENCION DE ALCOHOL ETILICO.

Según se describe y reivindica en esta memoria, descriptiva que consta de seis hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 6 JUN. 1951

Carlos F. Herrero

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL