

me/

20 1561

Caso A.



P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

a favor de

SNIA-VISCOSA Società Nazionale Industria Applicazioni Viscosa, S.p.A. y D. Giacinto DIOTTI - de nacionalidad italiana - domiciliada la sociedad en MILANO (Italia) 8 Via Cernaia y el Sr. Diotti en MILANO (Italia) 24 Corso di Porta Nuova,

por:

" Procedimiento para aprovechar las lejías o aguas madres agotadas ".

-----:oOo:-----

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

Es sabido que una de las principales fuentes de



la celulosa, que a su vez constituye la primera materia esencial para diferentes industrias químicas, es la madera. La celulosa es una de las sustancias que componen la madera, pero se encuentra asociada en ella a otras sustancias que han de eliminarse si se quiere obtener una celulosa suficientemente pura y que pueda responder a todos los requisitos industriales. Entre esas sustancias anotamos en primer lugar la lignina, y a continuación algunas que pertenecen a la clase de las poliosas o los polisacáridos, según las diferentes designaciones empleadas. Sin embargo, no todas las especies de madera contienen los mismos tipos de poliosas, y, por ejemplo, en las coníferas vemos que predominan los exosanes, mientras que en las plantas latifoliadas preponderan los pentasanes, por ejemplo el xilán.

Entre los numerosos procedimientos inventados para extraer la celulosa semidepurada de la madera, el más usado es el tratamiento con bisulfitos, de ordinario con bisulfito cálcico,  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ . Al final de este tratamiento, que puede efectuarse conforme a modalidades y con aparatos diversos, bastante conocidos para poder excusar aquí su descripción, la casi totalidad de los componentes de la madera, exceptuando la celulosa, han quedado disueltos constituyendo un líquido que generalmente se designa con el nombre de "lejía agotada" o de "agua madre agotada". Con esta expresión, o con la más breve de "agua madre" o lejía, designaremos en adelante cualquiera que sea su composición el líquido resultante de tratar madera con bisulfito (no siempre cálcico), dejando un residuo sólido constituido en su mayor parte por celulosa. El agua madre (agotada) contiene lignina en forma de sales sulfónicas, y también los productos de la hidrólisis que experimentan las poliosas en el curso del tratamiento, más especialmente las



exosas -si se parte de una madera rica en exosanes- y las pentosas -partiendo de una madera rica en pentosanes. Sin embargo, debe advertirse que el invento se puede aplicar no sólo a las aguas madres bisulfúricas, sino también a las obtenidas de distinto modo, siempre que contengan pentosanes de la madera o pentosas resultantes de su hidrólisis, y eventualmente a otros líquidos que contengan pentosanes o pentosas.

Según es notorio, el problema del aprovechamiento del agua madre (cuya composición obliga a abstenerse hasta de verterla libremente en la cloaca) ha sido objeto siempre de los estudios más serios. Se ha comprobado en particular que concentrando el agua madre con ayuda de concentradores de efecto generalmente múltiple se puede obtener muy a menudo un líquido concentrado aprovechable como combustible líquido pobre, y este aprovechamiento se puede considerar incluso conveniente desde el punto de vista económico. Por otra parte, tratándose de un agua madre que contenga pentosas, se tiene la posibilidad teórica de recuperar de ella furfurool mediante un tratamiento con ácidos o sales seguido de destilación, después de lo cual, según es sabido, se produce una reacción de ciclación de la molécula de las pentosas con pérdida de agua y formación del núcleo heterocíclico pentatómico de la serie furánica. La preparación del furfurool en esta forma es, sin embargo, más bien antieconómica, si se considera la débil concentración de las pentosas en el agua madre y el valor muy limitado del furfurool; por eso, el aprovechamiento del agua madre para obtener de ella furfurool no ha pasado hasta ahora de los límites de una concepción teórica que no puede traducirse en realidad industrial, en tanto que el furfurool se obtiene prácticamente de materias primas suficientemente ricas en pentosanes para garantizar la economía del procedimiento.



Estos materiales de origen tienen desde luego algunos inconvenientes de otro género, y prácticamente, dado su gran volumen y su producción esporádica, resulta relativamente costoso reunirlos, mientras que el agua madre producida en cantidades importantes como subproducto de desecho de las grandes elaboraciones industriales se puede aprovechar totalmente con un interés económico notable.

El presente invento tiene por objeto un procedimiento destinado a obtener furfurool de las aguas madres que contengan con preferencia pentosas, por ejemplo, de las resultantes de tratar madera de plantas latifoliadas, lo que permite reducir considerablemente el coste de producción del furfurool y hace posible extraer prácticamente esta substancia de las propias aguas madres en muchos casos en que la producción de furfurool tropezaba hasta ahora con inconvenientes de carácter económico. El invento se refiere además a un procedimiento para tratar aguas madres de las que interesa extraer furfurool, en la cual se suprime el gasto, que hasta ahora se suponía indispensable, derivado del empleo de ácidos o sales necesario para ciclar moléculas de pentosas y producir furfurool de modo habitual hasta ahora.

Según el invento, se obtiene en las lejías o aguas madres, la reducción cíclica de las pentosas a furfurool sin agregaries ácidos libres o en forma de sales -adición que hasta ahora se ha tenido por indispensable-, por el artificio de elevar el agua madres a una temperatura algo superior a las que alcanza en el curso del ciclo de elaboración a que se sometía de ordinario, y más concretamente a una temperatura no apreciablemente inferior a 160°C, comprendida con preferencia entre 160-190°C, o todo lo más a una temperatura muy aproximada. Se supone que este fenómeno-



no obedece a una disminución del pH que el agua madre ex-  
perimenta, por decirlo así, de manera espontánea, probable-  
mente a causa de la escisión o el desdoblamiento de compues-  
tos contenidos en ella, con formación de productos de carác-  
ter ácido. Son embargo, esta explicación se dá a título me-  
5 ramente indicativo, y aún hipotético, pues todavía no se co-  
noce con exactitud la índole de tal fenómeno, lo que no se  
opone a su aplicación práctica. Así, pues, teniendo el in-  
vento por objeto un procedimiento industrial, no depende  
10 evidentemente de la exactitud o inexactitud de la explica-  
ción dada, y en todo caso es independiente del mecanismo in-  
timo de las reacciones que se producen en el seno del agua  
madre.

La formación de furfurool es completa al cabo de  
15 un tiempo que puede variar de un caso a otro, pero es siem-  
pre fácil de determinar, y en general, de unos minutos de  
duración solamente.

Dado que el invento atañe a la formación de fur-  
furool partiendo de pentosas, pero sin añadir ácido libre al  
20 agua madre, puede aplicarse de cualquier modo y asociarse a  
cualquier método preferido para separar el furfurool que se  
haya formado en el agua madre. En particular se puede aso-  
ciar al aprovechamiento del agua madre residual como combus-  
tible líquido, después de eliminar el furfurool, valiéndose  
25 para ello de un método cualquiera de los conocidos. Sin em-  
bargo, se prefiere realizar el invento utilizando un arti-  
ficio subsidiario importante, cual es el de calentar el agua  
madre hasta la temperatura buscada, no apreciablemente in-  
ferior a 160°C, en dos tiempos, y más concretamente hasta  
30 una temperatura determinada (por ejemplo, inferior en 10°C  
a la máxima que se quiera obtener) en un permutador térmico



en contracorriente, donde el agua madre que contiene furfu-  
rol ya formado cede parte de su calor al agua madre que lle-  
ga cuya temperatura puede estar comprendida entre 100 y 140°C,  
y, a partir de la temperatura así alcanzada hasta el máximo,  
5 en un recalentador, de donde el agua madre -después de una  
permanencia suficiente para que las pentosas se transformen  
en furfurool- vuelve al permutador térmico a fin de ceder allí,  
como acabamos de indicar, una parte de su calor al agua madre  
entrante. Como es natural, tanto en el permutador térmico  
10 como en el recalentador debe reinar una presión apropiada.  
De este modo, el único calor consumido (quitando los calores  
de reacción de las distintas variaciones que se producen en  
el agua madre, y que para la economía del procedimiento pue-  
den desdeñarse prácticamente), es el que escapa de ambos apa-  
15 ratos. En teoría, pues, la reacción podría desarrollarse sin  
un gasto de calor sensible; en la práctica, el aislamiento  
del recalentador y el rendimiento térmico del permutador no  
son de 100%, lo cual se traduce en cierto consumo de calor,  
muy por debajo, sin embargo, del beneficio económico deriva-  
20 do de la supresión del empleo de ácidos o sales agregados.  
De todos modos, el menor consumo de calor es un problema que  
afecta a la construcción de aparatos de tipo conocidos, y co-  
mo tal no entra en el marco asignado al presente invento.

Pasemos ahora a la descripción de dos ejemplos  
25 de realización del invento, ambos puramente indicativos y  
no limitativos del invento, los cuales se apoyan en los di-  
bujos adjuntos, en los que las dos figuras sirven para ilus-  
trar en esquema los aparatos necesarios para poner en prác-  
tica los ejemplos I y II.

30 No hace falta decir que es posible introducir cual-  
quier modificación, variación o adaptación en el modo de rea-



lizar el invento, sin salirse por ello de sus límite y, en consecuencia, del alcance de la patente de que se trata.

EJEMPLO I.

5 El agua madre o lejía bisulfítica que ha servido para someter a cocción madera de haya, y que al final de esta cocción contiene 160/170 gramos de substancia seca por litro, de ellos unos 20-25 gr. de pentosas, se pasa a una temperatura de 100-110°C de la caldera -1- al depósito -2- (figura 1). La bomba -3- extrae el agua madre del depósito 10 y la suministra a una presión de 15-16 kg/cm<sup>2</sup> al permutador térmico -4-, donde se eleva luego a 150-160°C a expensas del calor contenido en el líquido procedente del recalentador -5-, que atraviesa el permutador -4- en sentido contrario. Al salir del permutador térmico -4-, el agua madre pasa al 15 recalentador -5-, donde se eleva de 150-160°C a 170-190°C con ayuda de vapor recalentado. La capacidad del recalentador debe ser tal que la lejía pueda permanecer en él durante diez a veinte minutos antes de volver al permutador térmico -4-. Como se ha dicho anteriormente, dicha agua 20 madre viene a ceder una parte de su calor a la que entra y descende de 170-190°C a 120-130°C. Por efecto de la elevada temperatura a que se llega en el recalentador, las pentosas contenidas en el agua madre se transforman en furfurorol, por lo que el líquido que sale del permutador térmico 25 -4- contiene 6-12 gr. de furfurorol por litro, y puede conducirse directamente a la columna de destilación, -6- donde se separa el furfurorol.

EJEMPLO II.

30 Según la figura 2, la lejía bisulfíticas que ha servido para cocer caña ordinaria (Arundo Donax), y que al final de esta cocción contiene 130-140 gr. de substan-



5  
10  
15  
20  
25

cia seca por litro, de ellos 20-25 gr. de pentosas, se pasa a una temperatura de 100-110°C de la caldera -1- al depósito -2-. La bomba -3- que la extrae del depósito la transporta al concentrador -4- de termocompresión, donde el agua madre se concentra hasta arrojar un contenido de 270-290 gr. de substancia seca por litro, de ellos 40-50 gr. de pentosas. A su salida del concentrador -4-, la bomba -5- la hace pasar a una presión de 15-16 Kg/cm<sup>2</sup>, al permutador térmico -6-, donde se eleva su temperatura hasta 150-160° a expensas del calor contenido en el agua madre procedente del recalentador -7-, que atraviesa el permutador térmico -6- en sentido contrario. Cuando sale del permutador -6-, la lejía pasa al recalentador -7-, donde sube de 150-160°C a 170-190°C por la acción de vapor recalentado. El recalentador debe tener una capacidad tal que el agua madre pueda permanecer de diez a veinte minutos en él antes de volver al termopermutador -6-, donde cede, como ya se ha dicho, una parte de su calor a la lejía que llega, de suerte que su temperatura baja de 170-190°C a 120-130°C. Por efecto de la elevada temperatura que se alcanza en el recalentador, las pentosas contenidas en el líquido se convierten en furfurool, de modo que el agua madre que sale del permutador de calor -6- arroja un contenido de 15-20 gr. de furfurool por litro, y puede llevarse directamente a la columna de destilación -8-, donde se separa el furfurool.

En la práctica, los pormenores de funcionamiento y de realización pueden variar siempre sin salirse por ello del marco del invento ni, en consecuencia, del dominio de la patente de que se trata.

30

====: N O T A :====

Se reivindica como objeto de esta patente:



1.- Procedimiento para aprovechar las lejías o  
aguas madres agotadas procedentes del tratamiento de mate-  
riales leñosos, para separar la celulosa de estos líquidos;  
caracterizado porque las pentosas contenidas en el líquido  
5 se transforman en furfurool calentando el agua madre agotada.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en  
el que la lejía o agua madre agotada se calienta sin agre-  
garle ácidos fuertes o sales de ácidos fuertes.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2,  
10 en el que el agua madre agotada se calienta hasta alcanzar  
una temperatura no apreciablemente inferior a 160°C.

4.- Procedimiento para aprovechar las lejías o  
aguas madres agotadas, que comprende calentarlas a una tem-  
peratura no sensiblemente inferior a 160°C, mantenerlas a  
15 esta temperatura durante un tiempo suficiente para que las  
pentosas contenidas en ellas se transformen en furfurool, y  
separar el furfurool que se ha formado en su seno.

5.- Procedimiento para aprovechar las lejías o  
aguas madres agotadas para obtener furfurool, que comprende  
20 calentar las aguas madres a una temperatura que disminuya  
el pH del líquido lo suficiente para que las pentosas conte-  
nidas en ellas se transformen en furfurool, mantener las aguas  
madres a esa temperatura durante un tiempo suficiente para  
provocar la conversión de las pentosas en las proporciones  
25 buscadas, y separar el furfurool que se ha formado en las  
aguas madres.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, en  
el que el agua madre se calienta y mantiene a una temperatu-  
ra suficientemente alta para permitir que las pentosas se  
30 transformen por completo prácticamente en furfurool en un pe-  
ríodo de tiempo del orden de una a varias decenas de minutos.



5 7.- Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la disminución del pH se produce exclusivamente en consecuencia de transformaciones químicas de los componentes de la lejía, y es provocada por la temperatura, sin añadir al líquido ácidos o sustancias capaces de aumentar por sí misma la acidez del agua madre.

10 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el agua madre se enfría después del calentamiento y antes de separar el furfurool a una temperatura sensiblemente inferior a la máxima temperatura alcanzada.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el enfriamiento de la lejía o agua madre se produce por ceder calor a otra lejía que se encuentra en la fase de calentamiento.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la conversión de las pentosas en furfurool continúa igualmente al menos durante una fracción de la fase de enfriamiento.

25 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la lejía o agua madre se calienta en dos fases, la primera consistente en un calentamiento por permutación de calor con la lejía en cuyo seno se ha formado ya furfurool, y la segunda en un recalentamiento efectuado por cualquier medio conveniente y que se prolonga por el tiempo necesario.

30 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agua madre experimenta, antes de calentarla, una concentración más o menos intensa.

13.- Procedimiento según cualquiera de las rei-

18 ENE



vindicaciones precedentes, en el que se trabaja con una lejía relativamente rica en pentosas.

5 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de la lejía no llega nunca a sobrepasar sensiblemente los 190°C.

10 15.- Procedimiento para aprovechar las lejías o aguas madres agotadas, para obtener furfurool, caracterizado porque el agua madre agotada -eventualmente más o menos concentrada- se calienta por lo menos a una temperatura no sensiblemente inferior a 160°C; se mantiene a temperaturas comprendidas entre 160 y 190°C durante un tiempo suficiente para producir la conversión- en la medida que interesa- de las pentosas de la lejía en furfurool sin agregar ácidos fuertes ni sales de ácidos fuertes; se enfría a temperaturas sensiblemente inferiores a la máxima alcanzada, merced a la recuperación del calor cedido, con preferencia mediante un intercambio de calor con la lejía que se encuentra en la fase de calentamiento; y, por último, se somete a destilación con objeto de separar el furfurool formado.

20 16.- Procedimiento para aprovechar las lejías o aguas madres agotadas.

Esta memoria consta de once páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 18 ENE. 1952

P.A.

JOSÉ M. BOLIBAR

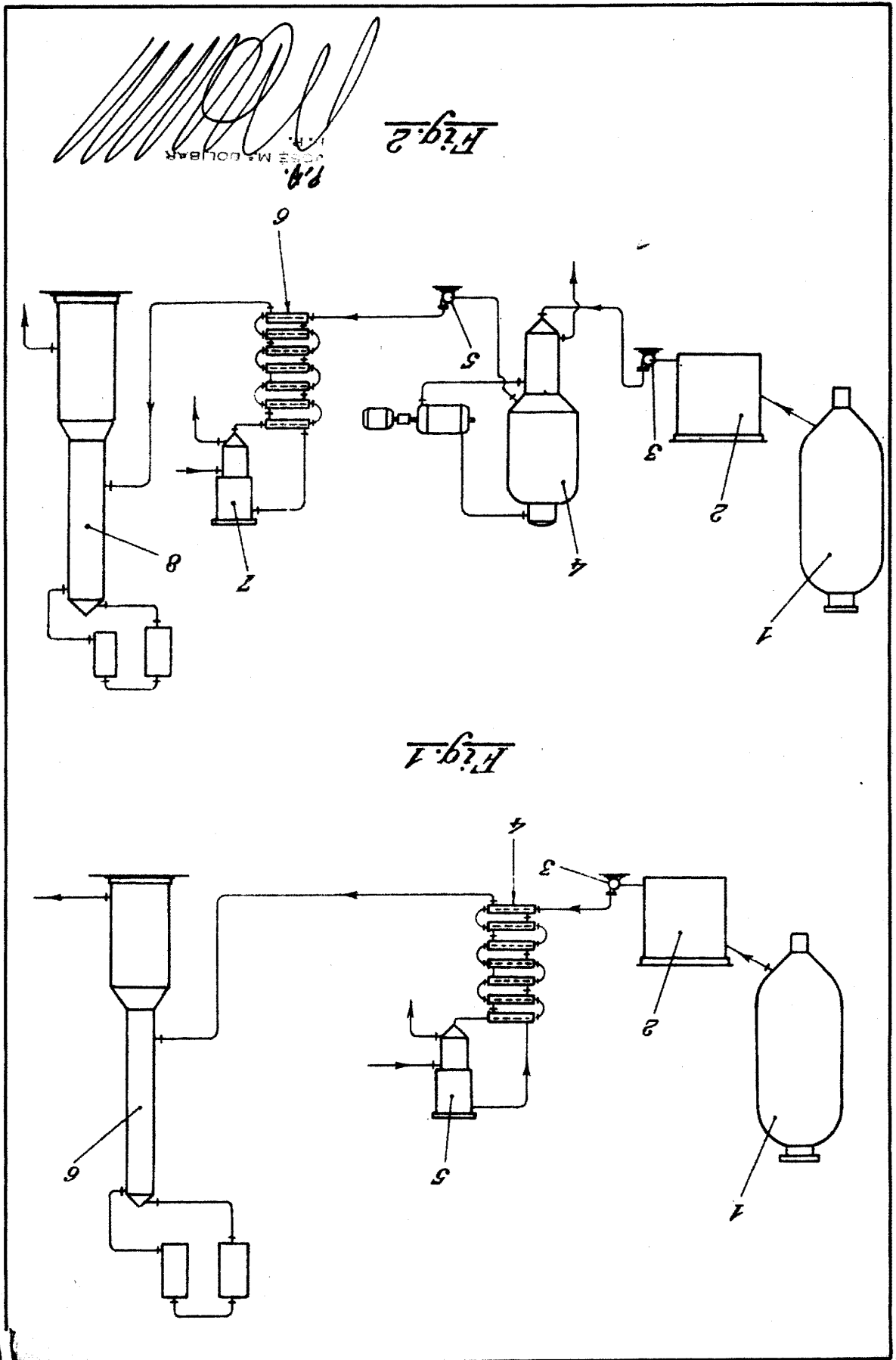


Fig. 2

Fig. 1

*[Handwritten signature]*  
 P. A. BOUBAK  
 1955 M. BOUBAK



18 EN

20 1561

"SITA VISOS" 1 noja