



3

207088

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

207088

Memoria Descriptiva

para

una Patente de Invención
por veinte años en España

a favor de

la r.s. IIVENTA A.G. für Forschung und Patentverwaltung
-sociedad suiza.

residente en

Zürich (Suiza) Talacker 16

por:

"Procedimiento para el ataque y disgregación
de lignina y material que la contiene"

=====

Inventor: Dr. Johann Giessen, súbdito alemán.

=====



207088

5 Como es sabido, la lignina, según su procedencia y obtención, presenta propiedades muy diversas. Así p. ej. la llamada lignina natural es soluble en muchos disolventes orgánicos y también la cuproxamo-lignina y la lignina clorhídrica de metanol se comportan de modo análogo. Por el contrario, las ligninas industriales que se obtienen en el proceso de sacarificación de la madera, son muchas veces completamente insolubles. Esta insolubilidad indica que, debido a los métodos de obtención poco preservadores, se ha formado evidentemente un material intensamente condensado.

10

Hasta el presente no se ha encontrado aplicación adecuada de esta lignina industrial, pues apenas permite ninguna transformación química en productos útiles.

15 En los laboratorios se ha logrado con éxito en cierto grado la hidrogenación de las ligninas solubles. Así de la lignina clorhídrica de metanol se han obtenido por Harris y sus colaboradores combinaciones hidroaromáticas y metanol. Por Kreudenberg, Lautsch y colaboradores, además de ligninas solubles se han hidrogenado también insolubles en suspensión acuosa alcalina. Con paladio como catalizador obtuvieron entonces

20 unos 50% de fenoles, de los que eran destilables unos 18 % con referencia a la lignina. El catalizador de óxido cuprocromico (designado a continuación brevemente por Cu-Cr-O) según Adkins no ha dado sin embargo, según indican estos autores, resulta-



3 EN

207088

dos satisfactorios. El mismo Adkins trabajó con el contacto Cu-Cr-O en disolución de dioxano y precisamente solo con ligninas solubles. Obtuvo productos hidroaromáticos y metanol.

5 Mientras los productos hidroaromáticos obtenidos por los métodos indicados apenas si tienen hasta ahora prácticamente alguna importancia en la vida económica, los fenoles no hidrogenados constituyen productos industrialmente muy valiosos. Por eso el objeto del presente método de ataque es el preparar de la lignina sustancias a modo de fenoles y ante todo fenoles de bajo punto de ebullición. La disociación de la molécula de lignina debe aquí efectuarse esencialmente mediante hidrólisis gracias a lo cual el consumo de hidrógeno se reduzca, frente a la disgregación hidrogenadora hasta ahora generalmente empleada.

15 Este fin se logra por el método del presente invento, el cual se caracteriza porque la lignina en suspensión acuosa neutra, a temperaturas superiores a 300° C y presiones superiores a 350 at, se trata en presencia de un catalizador Cu-Cr-O con hidrógeno hasta tanto que se fijen 0,9-1,8 mol próximamente de hidrógeno por 100 g. de lignina.

20 Al medio acuoso pueden agregarse fenoles o los productos de reacción destilables obtenidos del ataque de la lignina.

25 Según el procedimiento del invento se transforma el 95 % de la lignina. Juntamente con agua y gases, se obtiene el 70 % de productos solubles en éter, de los que son destilables a 2 mm el 50 % con referencia a la lignina. El destilado se compone en el 80 % de fenoles, esto es, el 40 % de la lignina se convierte en fenoles destilables.



207088

5 El procedimiento según el invento puede aplicarse para cualquier clase de lignina, especialmente también para la lignina insoluble obtenida en el procedimiento de sacarificación de la madera, p. ej. la lignina Scholler. Preferentemente la lignina, p. ej. la que en el procedimiento Scholler se obtiene con un contenido de agua de 50-60 %, se seca al aire hasta un contenido de humedad de 35-45 % y luego se muele en polvo fino, p. ej. mediante un molino de bolas.

10 El catalizador Cu-Cr-O puede prepararse por el método conocido de Adkins. Pero este método es complicado y largo si quiere lograrse una actividad suficiente. Ahora bien, se ha descubierto que puede excusarse la preparación separada del catalizador, precipitando a éste como cromato sobre la lignina y realizando luego el ataque de la lignina en las condiciones
15 más sencillas y preparado de un modo fácil de reproducir posee la misma acción que el preparado por el método Adkins.

20 Explicaremos el procedimiento describiendo a continuación algunos ejemplos de ejecución, aunque no se ha de considerar limitado a éstos.

Ejemplo 1

25 En un autoclave de agitador de 3 litros se calienta bajo presión de hidrógeno una mezcla de 400 g. de lignina Scholler con un contenido de agua de 49,4 % y un contenido de 56 g. de cromato cúprico precipitado sobre la lignina, y 1000 cm³ de agua.

El cromato cúprico precipitado sobre la lignina por in

3 EN



207088

roducción de ésta en una disolución diluída de nitrato cúprico de un contenido conocido con disolución de cromato potásico, actúa de catalizador. El producto de la reacción obtenido como masa alquitranosa después de calentar durante 6 a 7 horas a 320° C con una presión en el hidrógeno de 400 at y después de enfriar, se separa del catalizador por filtración o centrifugación. La elaboración del producto de la reacción mediante destilación a 15 mm Hg, proporciona:

46 g de un aceite fenólico que pasa entre unos 100 y 250° C y que contiene en números redondos 75 % de porciones solubles en lejía. Por extracción de la capa acuosa se obtienen 13 g de fenoles, constituidos principalmente por pirocatequina.

El rendimiento en productos destilables es por consiguiente en total 59 g, correspondientes a 40 % de la lignina seca empleada.

Ejemplo 2

400 g de lignina con un contenido de agua de 42,0 % se calientan bajo una presión en el hidrógeno de unas 400 at a 340° C durante 7 horas en un autoclave de agitador de 3 litros, en mezcla con 1000 cm³ de agua y 80 g de catalizador Cu-Cr-O según Adkins (Adkins & Conner, Am.Soc. 53, 1091 (1931)). La elaboración según el ejemplo 1 proporciona:

91 g de un destilado de 20 mm de presión que pasa entre 50 y 250° C y que contiene 76,1 % de fenoles. De la fase acuosa se obtienen 25 g de sustancias solubles en éter con un punto de ebullición superior a 100° C, preponderantemente pirocatequina; por consiguiente, en total, 126 g de productos destilables,



207088

lo que corresponde al 50 % de rendimiento con referencia a la lignina.

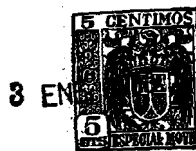
Ejemplo 3

5 En un autoclave de agitador de 5 litros se calienta durante 6 a 7 horas a 310° C bajo una presión en el hidrógeno de unas 400 at, una mezcla de 500 g de lignina Scholler con 40,0 % de contenido de agua, correspondientes a 300 g de lignina seca, 1000 g de ácido fénico y 800 cm³ de agua, agregando óxido cuprocrómico como catalizador. Después de enfriar, se obtiene una
10 capa acuosa superior y una disolución homogénea del producto de reacción en el ácido fénico como capa inferior, de la que se sedimenta el catalizador. De esta disolución privada del catalizador por filtración o centrifugación, se obtienen, después de eliminar el ácido fénico por destilación, 180 g de aceite como
15 destilado entre 200 y 330°, correspondientes a un rendimiento del 60 % de la lignina seca empleada. Este aceite es soluble en el 70 a 80 % en lejía de sosa cáustica.

Ejemplo 4

20 1296 g de lejía de desecho al sulfito concentrada por evaporación, con 204 g de lignina y neutralizada con sosa cáustica, se calientan durante 6 horas a 320° C en un autoclave de agitador de 2 litros con 33 g de óxido cuprocromómico (Adkins) y con una presión en el hidrógeno de unas 400 at. El producto de
25 reacción obtenido, después de enfriar, se compone de alquitrán espeso juntamente con una disolución acuosa clara. Se elabora de modo análogo al ejemplo 1 y proporciona:

52 g de aceite fenólico como destilado de la masa



207088

alquitranosa, con punto de ebullición entre 65 y 220° (a 2 mm Hg) y 19 g de sustancias solubles en sosa cáustica de la disolución acuosa. Con un total de 71 g de productos destilables, el rendimiento es de 34,8 % referido a la cantidad empleada de lignina.

Ejemplo 5

1620 g de lejía concentrada de desecho al sulfito con 222 g de lignina y neutralizada con sosa cáustica, se calientan a 320° durante 6 horas en un autoclave de agitador de 3 litros y con una presión en el hidrógeno de unas 400 at, después de incorporar como catalizador 71 g de cromato cúprico precipitado sobre tierra de infusorios.

Trabajando como antes se ha descrito, se obtienen 75 g de porciones destilables, lo que corresponde al 33,8 % de la lignina tratada.

Ejemplo 6

Una mezcla de próximamente una parte de lignina seca, 5 partes de agua y de catalizador (como anteriormente se ha indicado), puesta en un depósito de agitador, (1), se aspira por una bomba inyectora (2) y se lleva al extremo inferior del tubo vertical de contacto (próximamente 0,5 litros de mezcla por hora). Aquí penetra al mismo tiempo el hidrógeno impelido por la bomba de circulación (9) y previamente calentado a 300-400° en el precalentador (11), de suerte que el líquido y el gas corren bajo una presión de 700 at desde abajo hacia arriba a través del tubo de contacto (3), cuya temperatura se mantiene a



207088

300-400° mediante un manto calentador eléctrico. La mezcla de reacción sale por el extremo superior del tubo de contacto juntamente con el hidrógeno y llega al separador (4) que recoge las porciones líquidas, mientras que el gas se lleva a través del refrigerador (5), donde se precipitan las porciones fácilmente volátiles y vuelven al separador. Por el depósito intermedio 6 se extraen hacia fuera los productos líquidos de la reacción reunidos juntamente con el catalizador.

En el recorrido desde el refrigerador (5) hacia la bomba de circulación (9) el gas se priva de las sustancias fácilmente volátiles todavía existentes mediante el nuevo refrigerador (7) y el separador (8). Una parte del gas así purificado se expansiona en (12) y en (13) se reemplaza por nuevo hidrógeno, el cual vuelve a la circulación juntamente con el hidrógeno no consumido. La cantidad gaseosa existente en circulación se mide con la balanza anular (10) (unos 70 litros por hora efectivos).

====



N O T A
=====

207088

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para el ataque y disgregación de lignina y material que la contiene, a temperaturas y presiones elevadas y en presencia de catalizadores hidrogenadores, especialmente Cu-Cr-O, caracterizado porque la lignina en suspensión neutra acuosa se trata con hidrógeno en presencia de un catalizador Cu-Cr-O, a temperaturas superiores a 300° C y presiones superiores a 350 at, hasta que se fija próximamente 0,9-1,8 mol de hidrógeno por 100 g de lignina.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como catalizador se emplea cromato de cobre precipitado sobre la lignina.

3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque se emplea lignina Scholler.

4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 3, caracterizado porque a la suspensión acuosa se agregan fenoles.

5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 4, caracterizado porque a la suspensión acuosa se agregan los productos destilables de la reacción.

6.- Procedimiento para el ataque y disgregación de lignina y material que la contiene.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y se ilustra con los dibujos que a la misma se acompañan.

Consta esta memoria de ocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

[Handwritten signature]
Madrid, 17 de Enero de 1953

