

14 FEB 1964

P.- 26.228



296439

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de MCKEE DEVELOPMENT CORP., entidad norteamericana, establecida en Suite 11A, 635 Riverside Drive.

Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR MATERIAL LEÑOSO
EN PRODUCTOS QUIMICOS"



Esta invención se refiere a un proceso que convierte un material leñoso en productos químicos comercialmente útiles. Por medio del proceso, un material leñoso o similarmente ligno-celuloso, es convertido catalíticamente en productos químicos útiles, que pueden incluir furfural, ácido acético, dióxido de carbono, lignina y celulosa.

5

Esta invención se refiere también a un proceso disolvente automantenido para la producción de furfural y de ácido acético en el cual el disolvente furfural produ-

10



cido en el proceso puede ser ocupado en parte para la separación del ácido acético elaborado en el proceso.

De acuerdo a la invención damos un proceso para convertir material leñoso en productos químicos, en el cual el material leñoso es reaccionado dentro de un autoclave, a una temperatura variante entre 110°C, y 180°C., inclusive, y a una presión variante entre 20 libras por pulgada cuadrada y 110 libras por pulgada cuadrada, inclusive, por varias horas con una solución reactiva catalítica acuosa de una sal metálica alcalina de ácido cimeno sulfónico, ácido xileno sulfónico, ácido tolueno sulfónico, ácido benzoico o ácido salicílico, proceso en el cual la lignina y celulosa insoluble se extraen de la parte inferior del autoclave y una mezcla de vapor que incluye los compuestos furfural, ácido acético, dióxido de carbono y agua se extrae de la parte superior del autoclave y se condensa.

La mezcla de vapor condensada puede someterse a una extracción por medio de furfural para sacar el ácido acético y el extracto que resulta se somete usualmente a un paso de destilación múltiple por el cual el furfural se recobra para usarse como un solvente en la extracción de ácido acético. Sin embargo, cuando los rendimientos de furfural y ácido acético son relativamente bajos, esta extracción no es siempre comercialmente provechosa.

La concentración de la sal metálica alcalina de arilo en la solución reactiva es preferible que esté ya sea dentro de 25 por ciento y 40 por ciento, inclusive, por peso, en este caso la lignina se produce como

230433



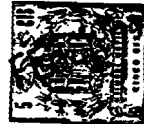
una solución en la solución catalítica, o que esté preferiblemente entre los límites del 1 por ciento al 4 por ciento, inclusive, por peso; caso en el cual, la lignina y la celulosa se forman como una mezcla sólida integral. En general, el pH de la solución de cocimiento se trae a un valor entre 3 a 5 inclusive por medio de la adición de un poco de ácido.

La invención se describe ahora detalladamente por medio de ejemplo, con referencia al dibujo diagramático adjunto, que es una planilla de flujo de un proceso continuo de acuerdo con el invento. Este proceso, sin embargo, puede ser operado como un proceso por mezclas por medio de la operación adecuada de válvulas. (No se muestran).

Refiriéndose al dibujo, el material leñoso en forma triturada, tal como astillas de tamaño adecuado, se introducen desde tolva 10 dentro del autoclave 11. La solución acuosa catalizadora de concentración apropiada se introduce desde tanque 12 por medio del conducto 13 a la pata de la tolva y de allí al autoclave. La alimentación de astillas y de solución reactiva es preferible que sea continua, usándose una válvula adecuada tipo convencional de alimentación 14 colocada en la tapa de la tolva cercana al autoclave 11.

Después de un tiempo adecuado para la reacción en el cual el material leñoso es debidamente separado en determinados productos químicos por reacción con la solución de sal catalítica hidrotropica, la celulosa y lignina se extraen por la tubería 15 por medio de la manipulación de una válvula convencional allí incluida (No se

293439



muestra). la celulosa se separa entonces por medios convencionales y la solución acuosa de lignina se conduce por medio del conducto 16 a un tanque de precipitación 17.

5. En este tanque 17. se añade agua de temperatura apropiada a través del conducto 18 para que la temperatura en el agua del tanque 17 sea aproximadamente entre 60°C. y 70°C. Estos límites de temperatura, actuando sobre la lignina especificada, producen un precipitado granular de dicha lignina. La lignina precipitada se extrae entonces por medio de la tubería 17X y la solución, en su mayor parte exenta de lignina, se conduce por el conducto 17Y a un evaporador para ser concentrada para utilizarse de nuevo.

15 Los vapores del vapor furfural, ácido acético y dióxido de carbono son extraídos continuamente del autoclave 11 a través del tubo 19 y llevados al condensador 20 que se enfría con agua de grifo. La concentración del furfural, ácido acético y del dióxido de carbono varía hasta cierto punto dependiendo de la especie de material leñoso utilizado, el local dado donde el árbol se cultivaba, etc. También en el caso de lagunas maderas suaves, algo de trementina puede producirse, la cual es extraíble del condensado del condensador 20 por medios convencionales ya que la trementina flota sobre el condensado acuoso.

20 El condensado del condensador 20 se conduce por medio del conducto 21 al receptor 22.

30 El dióxido de carbono producido en la reacción entre el material leñoso y la solución de sal se extrae

296430



por medio del conducto 23 y puede ser comprimido para producir hielo seco. El condensado acuoso del receptor 22 es extraído por el conducto 24 e introducido al fondo de una columna extractora 25.

5. En la columna extractora 25, el condensado acuoso del receptor 22 es extraído con furfural introducido en la parte superior de la columna 25 por el conducto 26. El furfural de una densidad de 1,16 cae a través de la columna 25 y extrae por disolución el ácido acético del condensado.

10 El furfural enriquecido de ácido acético se extrae de la columna 25 por el conducto 27. La capa superior en la columna 25 es una solución acuosa diluida de furfural y es extraída de la columna 25 por el conducto 28.

15 La solución acuosa relativamente fría en el conducto 28 se introduce a un intercambiador de calor 29 y después de ser calentada dentro de él, es conducida por el conducto 30 a un punto arriba del centro de la columna extractora 31.

20 Vapor de agua caliente se introduce a la columna 31 por el conducto 32 en un punto adecuado arriba del fondo de la columna 31. Se extrae agua caliente de la columna 31 por el conducto inferior 33 y luego se conduce al intercambiador de calor 29. Esta agua caliente que consiste del vapor vivo condensado del conducto 32 y del agua en
25 conducto 28, una vez que ha perdido su valor perceptible, desagua por el conducto 34.

Los vapores de la columna 31 son conducidos por el conducto 35 a un condensador a agua fría 36 y el condensado es llevado por el conducto 37 a un separador 38

30

33439



que tiene una división apropiada 39 dentro de él. El condensado en el separador 38 forma dos capas, a saber, una capa superior que contiene por ejemplo, 92 por ciento de agua y alrededor de 8 por ciento de furfural y una
5 capa inferior que contiene alrededor de 94 por ciento de furfural y aproximadamente 2 por ciento ácido acético y aproximadamente 4 por ciento de agua. La capa superior rica en agua es llevada del separador 38 por medio de un conducto 40 que tiene un brazo barométrico apropiado dentro de él, hasta la parte superior de la columna 31.
10

La capa inferior rica en furfural es llevada por un conducto 41 que tiene dentro, un brazo barométrico apropiado hasta la parte superior de la columna 42 para la extracción del agua residual.

15 La columna 42 es calentada por medio de un serpentín a vapor 43 y el producto destilado de la columna es extraído por el conducto 44 e introducido a un condensador a agua fría 45. El condensado del condensador 45 es llevado por el conducto 46 de un separador 47 el cual
20 tiene una división 48 dentro. En el separador 47 se forman dos capas de líquido que son una capa de furfural al fondo y una capa más liviana de agua, arriba. La capa inferior es llevada por el conducto inferior 49 hasta la parte superior de la columna 42, mientras que la capa superior de agua es llevada por el conducto 50 al conducto 40 y de allí a la columna 31. Además, la mezcla de
25 furfural y ácido acético en el conducto 27 es llevada desde la columna 25 a un intercambiador de calor 51 donde es calentada y luego introducida por conducto 52 a la columna 42 en un punto convenientemente apartado de la parte
30

296439



de arriba de la columna 42. El furfural sustancialmente exento de agua, conteniendo ácido acético, es extraido de la parte inferior de la columna 42 por el conducto 53 e introducido en un punto apropiado arriba del medio de la columna 54 destiladora de ácido acético.

La columna 54 es calentada indirectamente por vapor del tubo 55 y un serpentín de vapor 56. Los vapores de la columna 54 se extraen por el conducto 57 y se introducen al condensador 58. El condensado del condensador 58 es llevado por el conducto 59 a un tanque 60. El ácido acético en el tanque 60 es altamente concentrado y contiene solamente una pequeña cantidad de agua. Acido acético de calidad comercial, por ejemplo, conteniendo 30 por ciento de agua y utilizable como vinage concentrado se extrae por el conducto 61, mientras una porción del ácido acético es encauzado de regreso a la columna de destilación 54 por el conducto 62.

Furfural seco y caliente es extraido del fondo de columna 54, a través del tubo 63 y es llevado al intercambiador de calor 51, donde entrega su calor perceptible. El furfural frio que sale del intercambiador de calor 51 se lleva entonces por el conducto 26 a la parte superior de la columna 25 para ser usado allí como un medio extractor.

Furfural seco y caliente puede ser refinado extra-yéndole del fondo de columna 54 a través de conducto 64 para ser introducido en la parte superior de la columna 65 de destilación donde se extrae cualquier polimer de alta ebullición presente en el furfural. La columna 65 se opera preferiblemente bajo condiciones de vacío y es

296439



calentada indirectamente por medio de un serpentín a vapor 66.

Los vapores del furfural puro son extraídos de la parte superior de la columna 65 por el conducto 67 a un condensador 68. El condensado del condensador 68 es llevado por el conducto 69 a un tanque 70. Desde el tanque 70 el líquido furfural puro se extrae para uso comercial, por ejemplo, como un componente en la fabricación del nilón, por el conducto 71 mientras una porción del furfural del tanque 70 es llevada por el conducto 72 como líquido de reflujo devuelta a la parte superior de 65.

El líquido más pesado que comprende polimeros de furfural, etc. es extraído del fondo de la columna 65 por el conducto 73.

Una revisión del proceso mostrado en el dibujo, indica que ninguna de las columnas: 25, 31, 42, 54 y 65 se operan bajo presión, pero que la columna 65 es preferible aunque opcionalmente sea operada bajo vacío adecuado.

Además, ambos separadores 38 y 47 operan bajo el principio de que la gravedad específica del líquido multiplicada por la altura del líquido a un lado de la división correspondiente, es igual a la gravedad específica multiplicada por la altura del líquido al otro lado de la separación.

El proceso delineado en el dibujo es una fuente primaria del muy valioso aldehído conocido como furfural. Es también una fuente de un compuesto químico de lignina de propiedades excepcionales valiosas para el uso en la tierra como un acondicionador de suelos para cambiar una tierra

296439



arcillosa a tierra porosa o margosa, adecuada para absorber los rayos solares calorificos y para retener la humedad en la tierra.

Además la lignina de esta invención se relaciona estrechamente al tanino y es útil a la industria del caucho para aumentar la longitud de la vida útil de los productos de hule y es también útil como un material de curtiembre en el oficio del cuero.

Para dar un ejemplo de esta invención, una tonelada de 2.000 libras de álamo común (*populus tremuloides*) fueron tratados con una cantidad adecuada de una solución acuosa de sodio sulfonato de xileno al 30 por ciento por peso. Las astillas fueron colocadas en el autoclave 11 y cocinadas por tres horas a 155°C. a una presión manométrica de 65 libras por pulgada cuadrada. El pH de la solución fue de 4.0. El peso aproximado de los productos quimicos producidos por la reacción fueron como sigue:

20	Furfural	200 libras
	Acido Acético	120 libras
	Dióxido de Carbono	80 libras
	Lignina	400 libras
	Celulosa	1.100 libras

En el ejemplo anterior, la válvula en la parte superior del autoclave 11 fué ajustada a 65 libras por pulgada cuadrada manométricas para que hubiera un escape constante de vapor llevándose el furfural, ácido acético y dióxido de carbono. El condensado del condensador 20 fue colectado en el recibidor 22 y el dióxido de car-

296439



bono fue separado para usarse en la fabricación de hielo seco.

5 La lignina y celulosa del autoclave 11 se separan en un filtro o prensa de tornillo. La solución de lignina filtrada y exenta de celulosa es reutilizable 4 a 6 veces tal como está hasta que torna de nuevo a quedar en concentración adecuada para propósitos de precipitación. La solución de lignina que requiera antes de usarse de nuevo, la precipitación de la lignina contenida en ella se diluye en el tanque 17 hasta la concentración aproximada del 8 por ciento de sal catalítica por peso a una temperatura preferiblemente de alrededor de 60°C. a 70°C. para obtener la forma granular de lignina descrita arriba.

15 El condensado frío del receptor 22 fue conducido a la columna de extracción 25 donde se hace la extracción por medio del furfural que cae bajo la influencia de la gravedad.

20 Otros ejemplos de esta invención se presentan en los cuadros siguientes:

495-138

Condiciones del Proceso



Ejemplo No.	Material leñoso en base a peso seco.	Concentración de solución catalítica Sodio Xileno Sulfonato	Temperatura del Autoclave.	Tiempo de Calentamiento	Presión lbs. por pulgada cuadrada manométricas.	pH de la solución de co-cinamiento.
5	2.000 lbs.					
1.	Alamo	2%	120°C	3 Hrs.	30	3.5
2.	Abeto	35%	150°C	3 "	95	3.5
10	3. Pino (tipo "loblolly")	35%	150°C	3 "	95	3.3
4.	Paja de trigo	25%	150°C	3 "	60	3.5
5.	Bagazo, sin azucar	30%	150°C	2 "	60	4.0
6.	Bagazo	1%	115°C	2 "	30	3.5
15	7. Bambú	35%	175°C	4 "	110	3.5

Peso Aproximado en lbs. de los Productos Químicos

Elaborados (en base a peso seco)

Ejemplo No.	Celulosa Cruda	Lignina	Acido acético	Furfural	Dióxido de Carbono	Otras Sustancias
20	1. 1700 (con lignina)	0	60	100	30	
2.	1200	450	60	100	25	
3.	1200	435	40	80	25	30 trementina.
4.	950	400	125	240	80	40 sílice (en lignina)
25	6. 1700 (con lignina)	0	50	100	40	
5.	950	400	140	250	90	
7.	900	350	150	250	80	50 sílice (en lignina)

30

290430



En todos los ejemplos arriba mencionados, la cantidad producida de cada producto químico individual es aquella cantidad que fue determinada por un análisis de laboratorio como habiendo sido producida y no necesariamente implica que el producto químico fue separado industrialmente puesto que éste no es necesariamente provechoso.

De los ejemplos arriba mencionados de esta invención se puede ver que el invento es aplicable a una amplia variedad de materiales leñosos. Cuando con una fuerza en la solución catalítica entre los límites de 25 por ciento a 40 por ciento se usa una madera dura (tipo de hoja ancha) los rendimientos del furfural y ácido acético son relativamente grandes pero el rendimiento de lignina es relativamente bajo; en cambio si se usa una madera suave (un tipo de hoja de aguja) el rendimiento de furfural y ácido acético es relativamente bajo mientras que el rendimiento de la lignina es relativamente alto.

En los ejemplos 1 y 6 la lignina y el material de celulosa son extraídos juntos, como una sustancia integral sin haberseles primero separado una de la otra y en la práctica si se usa una solución catalítica con la fuerza de 1 por ciento a 4 por ciento, la lignina y la celulosa se extraen como una sustancia sólida integral.

Nuestro proceso comprende el cocimiento de dicha materia prima leñosa, con una solución acuosa del 1 a menos del 5 por ciento de un compuesto hidrotrópico seleccionado del grupo compuesto de ácido benzoico, ácido



5, salicílico, ácido xileno sulfónico, ácido fenol sulfónico, ácido tolueno sulfónico y sus sales metálicas alcalinas y soluciones de sales de metales de tierra alcalinos hasta que una buena cantidad de los pentosanos ha sido extraída.

10 Habiendo descrito mi invención, varias modificaciones obvias se ocurrirán a aquellos diestros en el arte pero todas estas modificaciones se consideran abarcadas dentro del campo de alcance de los reclamos aquí presentados.

- N O T A -

15 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

20 1ª. - Un procedimiento para convertir material leñoso en productos químicos, en el cual el material leñoso es reaccionado dentro de un autoclave a una temperatura variante entre 120°C. y 180°C., inclusive, y a una presión variante entre aproximadamente 20 libras por pulgada cuadrada y aproximadamente 100 libras por pulgada cuadrada, inclusive, por varias horas con una solución reactiva catalítica hidrotrópica acuosa de una sal metálica alcalina de ácido cimeno sulfónico, ácido xileno sulfónico, ácido tolueno sulfónico, ácido benzoico o

296439



5 ácido salicílico, proceso en el cual la lignina y celulosa insoluble se extraen de la parte inferior del autoclave y una mezcla de vapor, que incluye los compuestos furfural, ácido acético, dióxido de carbono y agua se extraen de la parte superior del autoclave.

10 2º. - Un procedimiento tal como reclamado en la reclamación 1, en el cual el ácido acético es extraído de la mezcla de vapor condensado por medio de furfural y el extracto que resulta que incluye furfural y ácido acético se somete a un proceso de destilación múltiple por el cual el furfural se recupera para usarse como un solvente en la extracción del ácido acético.

15 3º. - Un procedimiento tal como reclamado en la reclamación 1 o reclamación 2 en el cual la concentración de la sal metálica alcalina en la solución reactiva catalítica está dentro del 25 por ciento y 40 por ciento inclusive, por peso, siendo la lignina extraída como una solución dentro de la solución catalítica.

20 4º. - Un procedimiento tal como reclamado en cualquiera de las reclamaciones 1 a 3, en el cual la celulosa, si sacada por filtración de una solución de la lignina, la solución de lignina se diluye con agua, la temperatura de esta solución diluida estando entre 60°C, y 70°C, inclusive, la lignina precipitada es filtrada y el filtrado se concentra para hacerlo adecuado para uso en el autoclave.

25 5º. - Un procedimiento tal como se reclama en la reclamación 1 o reclamación 2, en el cual la concentración de la sal metálica alcalina en la solución reactiva catalítica está entre 1 por ciento y 4 por ciento, inclusive

296439



por peso, la lignina y la celulosa siendo formadas en forma de sustancia sólida y fibrosa integral.

5
6. - Un procedimiento tal como reclamado en cualquiera de las reclamaciones precedentes en el cual el pH de la mezcla de reacción en el autoclave está dentro de los límites de 3 a 5, inclusive.

10
7. - El procedimiento de producir continuamente productos químicos a partir de material leñoso, que comprende hacer reaccionar dicho material bajo condiciones de calor y presión con una solución salina catalítica esencialmente neutra, que tiene una concentración en peso de aproximadamente 1% hasta aproximadamente 4% de sal y seleccionada del grupo que consiste en sales de metales alcalinos del ácido cítrico sulfónico, del ácido silenosulfónico, del ácido toluenosulfónico, del ácido benzoico, del ácido salicílico y separar una sustancia sólida fibrosa integral consistente en lignina y celulosa de la solución de catalizador utilizada.

15
8. - El procedimiento del punto 7, en el cual se condensan los vapores de cabeza constituidos por vapor de agua, furfural y ácido acético, y el condensado se separa en sus constituyentes por extracción y destilación.

20
9. - Un procedimiento para convertir material leñoso en productos químicos.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

296439



Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas a
máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

14 FEB 1934

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder

296439

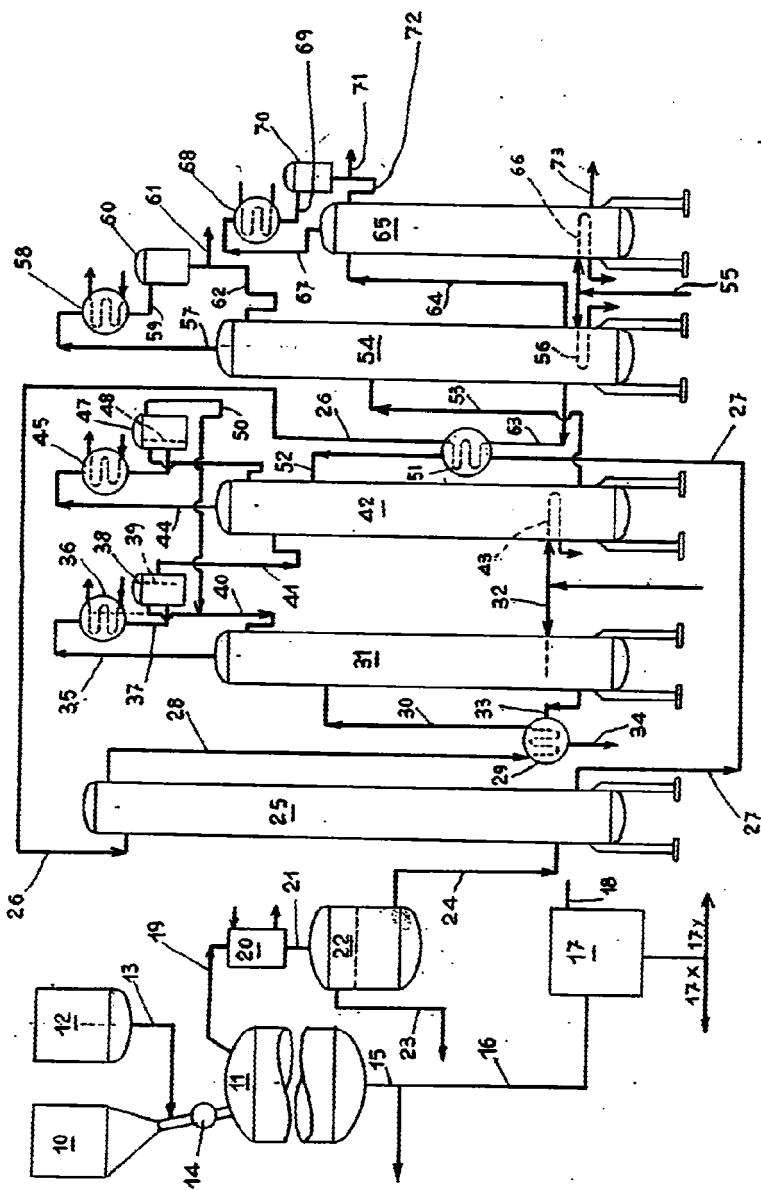
MIG/.

- 16 -

am. eh



296439



ESCALA VARIABLE