

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 869**

51 Int. Cl.:

**C07D 307/50** (2006.01)

**C07C 59/185** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2012** **E 12172348 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2013** **EP 2537841**

54 Título: **Producción continua de furfural y ácido levulínico**

30 Prioridad:

**22.06.2011 EP 11171003**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**27.01.2014**

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)  
Het Overloon 1  
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**PARTON, RUDY FRANCOIS MARIA JOZEF;  
RIJKERS, MARINUS PETRUS WILHELMUS  
MARIQA y  
KROON, JOHANNES AUGUSTINUS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 439 869 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Producción continua de furfural y ácido levulínico

- 5 Esta invención se refiere a la producción continua de furfural y ácido levulínico con una etapa de integración de calor.

10 Las necesidades del mundo desarrollado dependen actualmente de la utilización de combustibles fósiles para producir productos químicos industriales y combustibles líquidos. La mayoría de los productos sintéticos modernos se producen, así, a partir de petróleo. Preocupaciones sobre los elevados precios de los combustibles, la seguridad de la energía, el cambio climático global y oportunidades para el desarrollo económico rural empujaron a los gobiernos y a las industrias a desarrollar lo que se conoce como tecnologías de primera generación para producir biocombustibles a partir de, por ejemplo, el maíz. Sin embargo, debido a la mejora sólo marginal del efecto sobre el cambio climático y la competencia con los alimentos, se desarrolló una tecnología de segunda generación basada en los materiales de alimentación lignocelulósicos más abundantes. Muchas de las cosechas de elevado potencial energético requieren menos energía para su producción así como menos fertilizantes, resultan en una erosión mínima del suelo, a menudo aumentan el contenido en carbono del suelo y requieren menos agua.

20 Materiales de alimentación lignocelulósicos están compuestos, típicamente, por 35 a 55% de celulosa, 15 a 35% de hemicelulosa y 15 a 35% de lignina. Materiales de alimentación lignocelulósicos se pueden utilizar para producir biocombustibles tales como etanol, pero también es posible producir otros productos químicos. La mayoría de los productos químicos producidos tanto en la tecnología de primera como de segunda generación son el resultado de fermentaciones. Contrariamente a la fermentación del almidón, la hidrólisis de la celulosa es mucho más difícil y se necesitan tiempos de fermentación más largos. A menudo, se necesitan tratamientos previos para hacer accesible a la celulosa. M. Galbe y G. Zacchi, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, (2002), 59, 618-628 y/o C.N. Hamelinck, G. van Hoojdonck, A.P.C. Faaj, *Biomass and Bioenergy*, (2005), 28, 384-410. Sin embargo, existen procesos tales como el proceso The Biofine D.J. Hayes, S. Fitzpatrick, M.H.B. Hayes, J.R.H. Ross, *The Biofine Process – Production of levulinic Acid, Furfural, and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks*, "Biorefineries – Industrial Processes and Products, volumen 1, comp. B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, Wiley-VCH, 2006, 139-163 que, en contraposición, son enteramente químicos y se basan en la catálisis ácida y permiten utilizar una amplia gama de materiales de alimentación lignocelulósicos.

35 Cuando un material de alimentación lignocelulósico se somete a un tratamiento con ácidos, la hemicelulosa se hidroliza de manera relativamente fácil para formar monómeros C5 y C6 (pentosa y hexosa) y la celulosa se hidrolizará más lentamente. Dependiendo de la fuente de hemicelulosa, ésta puede contener asimismo grupos acetato que se hidrolizan para formar ácido acético. La lignina propiamente dicha no se hidroliza. Los monómeros de pentosa, tras un tratamiento con ácidos adicional, pueden degradarse en furfural, y la celulosa puede hidrolizarse para formar glucosa y puede degradarse adicionalmente para formar hidroximetilfurfural. El hidroximetilfurfural se puede degradar todavía más en presencia de ácido para formar ácido levulínico y ácido fórmico. Lignina junto con productos de azúcar degradados y oligomerizados terminarán como carbón vegetal y potencialmente como alquitrán.

45 El carbón vegetal se puede utilizar como fertilizante o como pellets de combustible. El furfural se utiliza como un producto químico o como un disolvente. En calidad de productos químicos se pueden utilizar ácido fórmico y ácido acético. El ácido levulínico se puede utilizar para producir resinas, plastificantes, productos químicos, especialmente productos químicos, herbicidas y un suplemento para el combustible, metiltetrahydrofurano.

50 Muchas plantas que comprenden materiales lignocelulósicos requieren un nivel menor de agua para crecer y proporcionar elevadas cosechas en comparación con cultivos de plantas alimenticias. Ejemplos son hierbas tales como miscanthus y el pasto varilla, y madera tales como chopo y sauce, además de ello todos tienen considerables cantidades de celulosa y hemicelulosa.

55 Muchos materiales residuales comunes incluyen celulosa o almidón. Por ejemplo, los lodos primarios procedentes de la fabricación del papel, papelote, madera residual (p. ej. serrín), así como residuos agrícolas tales como cáscaras de maíz, mazorcas, tallos de maíz, cascarillas de arroz, paja y bagazo incluyen altos porcentajes de celulosa. El almidón se puede encontrar en los desechos del tratamiento de alimentos derivados, por ejemplo, de maíz, trigo, avena y cebada.

El documento US 5608105 describe un procedimiento continuo para producir ácido levulínico a partir de materiales

con contenido en hidratos de carbono, en el que un material con contenido en hidratos de carbono se suministra continuamente a un primer reactor y se hidroliza en presencia de un ácido mineral. La hidrólisis produce hidroximetilfurfural, el cual, a su vez, se hidroliza para dar ácido levulínico.

5 El documento US 4897497 describe un procedimiento para producir furfural y ácido levulínico a partir de lignocelulosa, que incluye someter una muestra de lignocelulosa a varias degradaciones con ácidos para producir ácido levulínico, y a partir de la mezcla se recogen continuamente vapores de furfural.

10 El documento WO 2003/074781 describe un procedimiento para producir furfural, que utiliza la evaporación reactiva y el reciclaje de líquidos de cocción agotados.

El documento WO 2010/030617 describe un método para recuperar ácido levulínico a partir de una mezcla de furfural y ácido fórmico.

15 La invención presenta un procedimiento para producir continuamente furfural y ácido levulínico a partir de biomasa, comprendiendo dicho procedimientos las etapas:

20 i) tratamiento previo de la biomasa con un tamaño de partículas preferido en el intervalo de 1 mm a 5 cm, más preferiblemente de 2 mm a 1 cm, y lo más preferiblemente de 2 a 5 mm con agua y un catalizador ácido a una temperatura en el intervalo de 50 a 240°C, preferiblemente de 90°C a 240°C, más preferiblemente 95°C a 170°C durante 2 a 60 minutos para producir una biomasa suspendida;

25 ii) hidrólisis y deshidratación de la biomasa suspendida a una temperatura preferida en el intervalo de 120 a 250°C, más preferiblemente 160 a 240°C y, en especial, 180 a 230°C durante un tiempo preferiblemente en el intervalo de 8 segundos a 60 minutos, y más preferiblemente 8 segundos a 30 minutos para producir al menos furfural;

iii) separación de una mezcla de vapor que comprende furfural y vapor de agua, sometiendo a vaporización instantánea la biomasa suspendida procedente de la etapa ii) a una temperatura entre 140 y 220°C, preferiblemente entre 140 y 210°C;

30 iv) hidrólisis y deshidratación adicionales de la biomasa suspendida a una temperatura en el intervalo de 140 a 220°C, preferiblemente de 140 a 210°C, para producir al menos furfural;

v) opcionalmente, separar adicionalmente una mezcla de vapor que comprende furfural, ácido fórmico y vapor de agua mediante vaporización instantánea de la biomasa suspendida hidrolizada a una temperatura entre 120 y 200°C, preferiblemente entre 120 y 190°C;

35 vi) hidrólisis y deshidratación adicionales opcionales de la biomasa suspendida a una temperatura en el intervalo de 120 a 200°C, preferiblemente entre 120 y 190°C para producir al menos ácido levulínico y ácido fórmico;

vii) opcionalmente, separación adicional de una mezcla de vapores que comprende furfural, ácido fórmico y vapor de agua mediante vaporización instantánea de la biomasa suspendida hidrolizada a una temperatura entre 90 y 180°C, preferiblemente entre 100 y 170°C;

40 viii) separación de un líquido final que comprende ácido levulínico a partir de los sólidos en la biomasa suspendida remanente;

en el que

45 a) la mezcla de vapores sometida a vaporización instantánea en la etapa iii) y en las etapas v) y vii) opcionales se condensa para formar un líquido que comprende agua, furfural, ácido fórmico, ácido acético y/o hidroximetilfurfuraldehído;

b) al menos el furfural resultante y opcionalmente el ácido fórmico se recuperan del líquido condensado;

50 c) agua que resulta de la separación en la etapa viii) y que todavía contiene al menos algo del catalizador ácido se recicla a la etapa i), preferiblemente después de la recuperación de al menos algo o de todo el furfural y ácido levulínico resultantes;

d) existe una etapa de integración de calor que comprende el agua reciclada c) que es calentada a través de un sistema de intercambio de calor con la mezcla de vapores sometida a vaporización instantánea en la etapa iii) y en las etapas v) y vii) opcionales.

55 El procedimiento de la invención incluye una etapa de integración de calor que comprende que el agua reciclada que contiene al menos parte del catalizador ácido y que se obtiene después de la separación de los sólidos a través de una técnica de separación, sea calentada a través de un sistema de intercambio de calor con el vapor de agua sometido a vaporización instantánea en la etapa iii) y en las etapas v) y vii) opcionales. Sorprendentemente, se ha encontrado que cuanto mejor sea el proceso de integración de calor debido a las etapas de vaporización

instantánea sucesivas, tanto menos aparecerán incrustaciones biológicas en el reactor, tanto menos se producirá carbón vegetal insoluble y tanto más se mejorará el rendimiento de furfural. Las mejoras pueden ser tan elevadas como del 5% (relativo) en comparación con el proceso tradicional en el que sólo se emplean una o a lo máximo 2 etapas de vaporización instantánea y ninguna integración de calor.

5

El ácido levulínico se produce preferiblemente en un rendimiento teórico de al menos 45%, preferiblemente de al menos 50%, más preferiblemente de al menos 60% y lo más preferiblemente de al menos 70%, basado en el contenido aproximado en hexosa (azúcares C6) del material con contenido en hidratos de carbono. Además de ello, existe una mejora del rendimiento de ácido levulínico como consecuencia del número creciente de etapas de vaporización instantánea necesarias para mejorar la integración de calor a un valor tan elevado como 5%.

10

El furfural se produce preferiblemente en un rendimiento teórico de al menos el 40%, y más preferiblemente de al menos el 50%, basado en el contenido aproximado de pentosa (azúcares C5) del material con contenido en hidratos de carbono.

15

El carbón vegetal insoluble se produce preferiblemente en menos del 40%, y más preferiblemente en menos del 35%, y más preferiblemente en menos del 30% en comparación con la cantidad de biomasa utilizada.

Además de ello, debió al número adicional de etapas de vaporización instantánea y a la integración de calor de los vapores con la corriente líquida de carácter ácido de retorno, el procedimiento de la invención tiene un ahorro de energía considerable en comparación con la técnica anterior y, además de ello, es mucho más simple de poner en funcionamiento ya que es un sistema en bucle totalmente integrado.

20

El catalizador ácido utilizado en la etapa i) puede ser cualquier ácido, pero preferiblemente se selecciona del grupo consistente en HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y mezclas de los mismos. La concentración de ácido puede variar y preferiblemente está en el intervalo de 0,05 a 8% de la suspensión de biomasa total después de la fase de pre-mezcladura (i). La concentración del ácido depende también del tipo de ácido utilizado, por ejemplo cuando se utiliza HCl la concentración está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 2%, cuando se utiliza H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 8%. El tiempo consumido por la etapa i) está preferiblemente en el intervalo de 2 a 60 minutos.

25

30

La temperatura a la que se lleva a cabo la etapa ii) depende también del ácido utilizado. Por ejemplo, cuando se utiliza HCl, la temperatura de la etapa ii) se encuentra preferiblemente por debajo de 230°C y más preferiblemente por debajo de 200°C, y cuando se utiliza ácido sulfúrico, oscila preferiblemente entre 180°C y 230°C. El tiempo depende también del ácido utilizado, por ejemplo cuando se utiliza HCl, el tiempo es de 2 segundos a 3 minutos, mientras que cuando se utiliza ácido sulfúrico, el tiempo es de 5 segundos a 3 minutos. La etapa ii) se lleva a cabo bajo presión, pero está en equilibrio con la presión de vapor. En la etapa ii) no sólo se produce furfural, sino también otros compuestos intermedios de la reacción, p. ej. levoglucosano, y se pueden producir productos de la reacción, p. ej. ácido acético, que pueden a su vez catalizar la degradación y el propio proceso de hidrólisis.

35

Una vaporización instantánea se define como una liberación de vapor de agua y cualesquiera productos de la reacción. Una vaporización instantánea tiene lugar en un espacio de tiempo muy corto, habitualmente de segundos o menos. Los intervalos de temperatura de la vaporización instantánea pueden solaparse, pero preferiblemente cada una de las vaporizaciones instantáneas sucesivas se encuentra a una temperatura de al menos 10°C y, más preferiblemente, al menos 20°C por debajo de la vaporización instantánea previa. El procedimiento de la invención puede tener cualquier número de vaporizaciones instantáneas, pero preferiblemente comprende 3 ó 4 etapas de vaporización instantánea.

40

45

El vapor sometido a vaporización instantánea se condensa para formar un líquido, se recoge y se bombea a un sistema de purificación, p. ej. es destilado para obtener furfural, ácido fórmico, acético, hidroximetilfurfuraldehído (HMF) (especialmente si hay más de 2 vaporizaciones instantáneas). La ventaja de tener varias etapas de vaporización instantánea es que la integración de calor puede llevarse a cabo a un nivel mayor de recuperación de energía. Sorprendentemente, se encontró que furfural, ácido levulínico e hidroximetilfurfuraldehído proporcionan igualmente mejoras y se reduce la formación de carbón vegetal.

50

En la etapa iii), la mezcla de vapores que comprende furfural y vapor de agua también puede contener ácido fórmico.

55

La mezcla de vapores sometida a vaporización instantánea en la etapa iii) y en las etapas v) y vii) opcionales se condensa preferiblemente para formar un líquido que comprende agua, furfural, ácido fórmico, ácido acético y/o

HMF, que pueden ser recuperados.

Los productos químicos producidos mediante este procedimiento tales como ácido levulínico, furfural, ácido fórmico, ácido acético y otros del líquido, pueden recuperarse por técnicas de separación conocidas tales como extracciones, destilación u otras técnicas de separación o combinaciones de las mismas.

En la etapa iv), la hidrólisis y deshidratación adicionales del material suspendido produce no sólo resultados en algo de furfural, sino que también puede resultar en algo de ácido levulínico, ácido fórmico y/o hidroximetilfurfuraldehído que son asimismo producidos.

En el procedimiento de la invención, los subproductos sólidos se recuperan en la etapa viii) preferiblemente mediante centrifugación o filtración y luego se secan. Preferiblemente, los sólidos se secan utilizando un filtro prensa. Se ha encontrado que al utilizar un filtro prensa, se reduce la energía necesaria para secar adicionalmente los sólidos.

Además de ello, el catalizador ácido que se utiliza se puede recuperar del líquido separado en la etapa viii) y, opcional o parcialmente después de la separación de los productos químicos que permanecen en la fase líquida tales como ácido levulínico, furfural, ácido acético y ácido fórmico y se puede reintroducir en la etapa i).

Un ejemplo del equipo que se puede utilizar para llevar a cabo el procedimiento de la invención se ilustra en la Figura 1 y comprende un cierto número de reactores enlazados. Los reactores pueden ser tubos en otra realización. El procedimiento también puede utilizar reactores de flujo de pistón, reactores continuos tipo tanque agitado (CSTR – siglas en inglés) o cualquier combinación de los mismos.

El tiempo consumido por el procedimiento puede variar y depende del número de vaporizaciones instantáneas y de etapas de hidrólisis empleadas. El tiempo de reacción global es más o menos constante y depende del ácido utilizado como catalizador y de las temperaturas empleadas. Puede ser tan corto como de 5 a 30 minutos si se utiliza HCl y de 10 minutos hasta 1 hora si se utiliza ácido sulfúrico.

### **BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO**

La FIGURA 1 es un diagrama de flujo que ilustra las etapas de un esquema preferido del reactor para el procedimiento de la invención.

- |                |   |   |
|----------------|---|---|
| 1              | = | reactor de tratamiento previo (impregnación de biomasa con catalizador de carácter ácido) |
| 2a             | = | primer reactor tubular de hidrólisis  |
| 2b             | = | segundo reactor de hidrólisis   |
| 2c             | = | tercer reactor de hidrólisis  |
| 2d             | = | cuarto reactor de hidrólisis  |
| 3              | = | recipiente separador de sólidos   |
| 4b, 4c, 4d, 4e | = | intercambiadores de calor   |
| 5              | = | columna de extracción   |
| 6              | = | sección de destilación  |
| 7              | = | columna de extracción   |
| 8              | = | sección de destilación  |

Haciendo referencia a la FIGURA 1, una biomasa acidificada acuosa que comprende, por ejemplo, fibras de papelote, lodos de papel, serrín, madera molida, maíz machacado, disolución de almidón u otro material de alimentación de hidratos de carbono en ácido mineral diluido (p. ej., ácido sulfúrico o ácido clorhídrico) se bombea al reactor (1). En el reactor (1) se produce el tratamiento previo para producir una biomasa suspendida impregnada con el catalizador ácido. La biomasa suspendida se transfiere al reactor (2a) para una primera hidrólisis y deshidratación en que el material de hidratos de carbono se degrada por parte del ácido para producir al menos furfural y luego se transfiere al reactor (2b) para la hidrólisis y deshidratación adicionales. Celulosa o almidón en la alimentación se degradan en monómeros y oligómeros de hexosa. La hemicelulosa en la alimentación se degrada en monómeros y oligómeros tanto de hexosa como de pentosa. Los monómeros y oligómeros de pentosa se degradan adicionalmente en furfural y los monómeros de hexosa se degradan adicionalmente en hidroximetilfurfural. A partir del reactor (2b) se separa una mezcla de vapores que comprende furfural y vapor de agua sometiendo a vaporización instantánea la biomasa suspendida a través de la corriente (3b). La biomasa suspendida se transfiere al reactor (2c) y luego a (2d) y la hidrólisis y deshidratación adicionales se producen en cada uno de los reactores. A partir del reactor (2c) una mezcla de vapores que comprende furfural y vapor de agua

5 y, opcionalmente, ácido fórmico, se separa sometiendo a vaporización instantánea la biomasa suspendida a través de la corriente (3c). A partir del reactor (2d) se separa una mezcla de vapores que comprende furfural y ácido fórmico y vapor de agua sometiendo a vaporización instantánea la biomasa suspendida a través de la corriente (3d). Después, el líquido acuoso que comprende ácido levulínico se separa de los sólidos en la biomasa suspendida remanente en el recipiente (3). Los sólidos en el recipiente (3) se separan a través de cualquier técnica de separación tal como centrifugación, filtración, sedimentación u otras técnicas o combinaciones de técnicas.

10 El ácido levulínico y, opcionalmente, otros productos tales como furfural, ácido fórmico y ácido acético se separan de la fase acuosa a través de una columna de extracción (7) de la que el agua y el catalizador ácido son reciclados (corrientes 12 y 21) al reactor (1) a través de la integración con los vapores procedentes de las corrientes (3b), (3c) y (3d). El disolvente se recupera en la sección de destilación (8) y se recicla (corriente 19) al disolvente que se recicla (corriente 19) a la columna de extracción (7), y furfural, ácido fórmico y ácido levulínico también se recuperan en la sección de destilación (8).

15 Además de ello, la mezcla de vapor sometida a vaporización instantánea procedente de los reactores (2b), (2c) y (2d) se condensa en un líquido en los intercambiadores de calor (4b), (4c) y (4d) y cualquier furfural, ácido fórmico, ácido acético y HMF se recupera a través de la columna de extracción (5) y de la sección de destilación (6). Esta es la etapa de integración de calor que comprende el agua de retorno que contiene el catalizador ácido al reactor (1) a través de las corrientes (12) y (21), el cual es calentado a través de intercambio de calor con vapores sometidos a vaporización instantánea procedentes de los reactores (2b), (2c) y (2d) en los intercambiadores de calor (4b), (4c) y (4d).

20

## REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para producir continuamente furfural y ácido levulínico a partir de biomasa, comprendiendo dicho procedimientos las etapas:

- 5 i) tratamiento previo de la biomasa con agua y un catalizador ácido a una temperatura en el intervalo de 50°C a 240°C, preferiblemente de 90°C a 240°C, para producir una biomasa suspendida;
- ii) hidrólisis y deshidratación de la biomasa suspendida a una temperatura entre 160 y 240°C para producir al menos furfural;
- 10 iii) separación de una mezcla de vapor que comprende furfural y vapor de agua, sometiendo a vaporización instantánea la biomasa suspendida procedente de la etapa ii) a una temperatura entre 140 y 220°C, preferiblemente entre 140 y 210°C;
- iv) hidrólisis y deshidratación adicionales de la biomasa suspendida a una temperatura entre 140 y 220°C, preferiblemente entre 140 y 210°C, para producir al menos furfural;
- 15 v) opcionalmente, separar adicionalmente una mezcla de vapor que comprende furfural, ácido fórmico y vapor de agua mediante vaporización instantánea de la biomasa suspendida hidrolizada a una temperatura entre 120 y 200°C, preferiblemente entre 120 y 190°C;
- vi) hidrólisis y deshidratación adicionales opcionales de la biomasa suspendida a una temperatura entre 120 y 200°C, preferiblemente entre 120 y 190°C para producir al menos ácido levulínico y ácido fórmico;
- 20 vii) opcionalmente, separación adicional de una mezcla de vapores que comprende furfural, ácido fórmico y vapor de agua mediante vaporización instantánea de la biomasa suspendida hidrolizada a una temperatura entre 90 y 180°C, preferiblemente entre 100 y 170°C;
- viii) separación de un líquido final que comprende ácido levulínico a partir de los sólidos en la biomasa suspendida remanente;
- 25 en el que
- a) la mezcla de vapores sometida a vaporización instantánea en la etapa iii) y en las etapas v) y vii) opcionales se condensa para formar un líquido que comprende agua, furfural, ácido fórmico, ácido acético y/o hidroximetilfurfuraldehído;
- 30 b) al menos el furfural resultante y opcionalmente el ácido fórmico se recuperan del líquido condensado;
- c) agua que resulta de la separación en la etapa viii) y que todavía contiene al menos algo del catalizador ácido se recicla a la etapa i), preferiblemente después de la recuperación de al menos algo o de todo el furfural y ácido levulínico resultantes;
- 35 d) existe una etapa de integración de calor que comprende el agua reciclada c) que es calentada a través de un sistema de intercambio de calor con la mezcla de vapores sometida a vaporización instantánea en la etapa iii) y en las etapas v) y vii) opcionales.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ácido se selecciona del grupo que consiste en HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y mezclas de los mismos.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración de ácido está en el intervalo de 0,05 a 4%.

45 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tiempo consumido por la etapa i) se encuentra en el intervalo de 2 a 60 minutos.

50 5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que cada una de las vaporizaciones instantáneas sucesivas se encuentra a una temperatura de al menos 10°C y, más preferiblemente, al menos 20°C inferior a la vaporización instantánea previa.

6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador ácido se recupera de la etapa viii) y se reintroduce en la etapa i).

55 7.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los sólidos se recuperan en la etapa viii) mediante centrifugación y luego se secan.

8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que los sólidos se secan utilizando un filtro prensa.

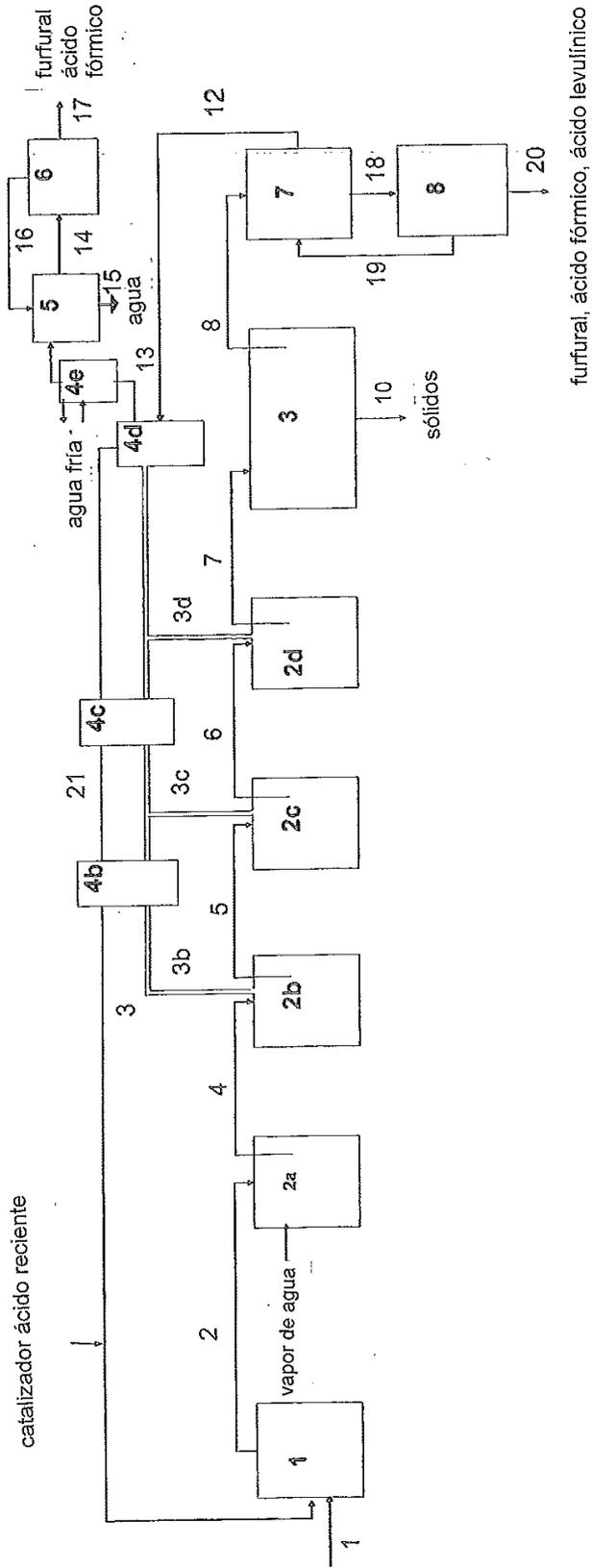


Fig. 1