

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 092**

51 Int. Cl.:

B01D 47/00 (2006.01)

B01D 11/00 (2006.01)

B01D 43/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2011 PCT/US2011/046153**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2012 WO12018740**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2011 E 11815144 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2598228**

54 Título: **Métodos y sistemas para la purificación de disolvente**

30 Prioridad:

31.07.2011 US 201161513613 P
01.08.2010 IL 20732910

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2017

73 Titular/es:

VIRDIA, INC. (100.0%)
1319 Highway 182
Raceland, LA 70394, US

72 Inventor/es:

JANSEN, ROBERT y
EYAL, AHARON

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 614 092 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).

DESCRIPCION

Métodos y sistemas para la purificación de disolvente

Campo de la invención

Esta invención se refiere a métodos y sistemas para la purificación de disolvente.

5 Antecedentes de la invención

Los disolventes orgánicos se usan en muchos procesos industriales.

Algunos disolventes pueden ser perjudiciales para el medio ambiente. Las fábricas que usan disolventes perjudiciales pueden estar sometidas a normativas sobre eliminación de disolvente.

10 Alternativa o adicionalmente, algunos disolventes pueden ser costosos. Las fábricas que usan disolventes costosos pueden intentar reducir la cantidad de disolvente consumido en la producción como una medida de ahorro de costes.

Compendio de la invención

15 Un aspecto amplio de la invención se refiere a la recuperación de extractante que incluye un disolvente S1 a partir de un extracto que incluye extractante que porta una carga contaminante y ácido (p.ej., HCl) y/o agua. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la carga contaminante se origina del contacto con un hidrolizado ácido de un sustrato lignocelulósico y/o del contacto con lignina ácida y azúcares asociados separados de dicho hidrolizado.

20 Como se usa en esta especificación y en las reivindicaciones anexas el término "S1" o la expresión "disolvente S1" indican un disolvente orgánico (en algunas realizaciones un "primer" disolvente orgánico) que es menos de 15% soluble en agua y tiene un componente relacionado con la polaridad del parámetro de cohesión de Hoy (delta-P) entre 5 y 10 MPa^{1/2} y/o un componente relacionado con enlace de hidrógeno del parámetro de cohesión de Hoy (delta-H) entre 5 y 20 MPa^{1/2}. S1 incluye un alcohol, cetona o aldehído con 5, opcionalmente 6, o 8 o más átomos de carbono. Opcionalmente, S1 incluye un hexanol, un heptanol o un octanol tal como 2-etil-hexanol y combinaciones de los mismos.

25 Como se usa en esta especificación y en las reivindicaciones anexas el término "S2" o las expresiones "disolvente S2" o "segundo disolvente orgánico" indican un disolvente orgánico caracterizado por una solubilidad en agua de al menos 30% y un delta-P mayor que 8 MPa^{1/2} y/o un delta-H mayor que 12 MPa^{1/2}.

Por ejemplo, S2 puede incluir metanol y/o etanol.

Delta-P es el componente relacionado con la polaridad del parámetro de cohesión de Hoy y delta-H es el componente relacionado con enlace de hidrógeno del parámetro de cohesión de Hoy.

30 El parámetro de cohesión, como se ha referido anteriormente o, el parámetro de solubilidad, fue definido por Hildebrand como la raíz cuadrada de la densidad de energía de cohesión:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_{vap}}{V}}$$

35 donde ΔE_{vap} y V son la energía o calor de vaporización y el volumen en moles del líquido, respectivamente. Hansen extendió el parámetro original de Hildebrand a un parámetro de cohesión tridimensional. Según este concepto, el parámetro de solubilidad total, delta, se compone de tres componentes diferentes, o, parámetros de solubilidad parciales relativos a interacciones intermoleculares específicas:

$$\bar{\delta}^2 = \bar{\delta}_d^2 + \bar{\delta}_p^2 + \bar{\delta}_h^2$$

40 en la que delta-D, delta-P y delta-H son la dispersión, polaridad, y componentes de enlace de hidrógeno, respectivamente. Hoy propuso un sistema para estimar parámetros de solubilidad total y parcial. La unidad usada para esos parámetros es MPa^{1/2}. Una explicación detallada sobre ese parámetro y sus componentes se puede encontrar en "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", segunda edición, páginas 122-138. Esa y otras referencias proporcionan tablas con los parámetros para muchos compuestos. Además, se proporcionan métodos para calcular esos parámetros.

45 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, S1 tiene un punto de ebullición a 1 atm entre 100°C y 200°C y forma un azeótropo heterogéneo con agua que tiene un punto de ebullición a 1 atm menor que 100°C.

El disolvente S1 incluye alcoholes y/o cetonas y/o aldehídos que tienen al menos 5 átomos de carbono. Opcionalmente, el disolvente S1 incluye sólo alcoholes. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, los alcoholes incluyen hexanol y/o 2-etil-hexanol.

5 Como se usa en esta especificación y en las reivindicaciones anexas el término “extractante” se refiere a una composición que incluye un disolvente S1 capaz de extraer selectivamente un ácido de una disolución acuosa. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el “extractante” porta una carga contaminante. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la disolución acuosa se proporciona como un sustrato acuoso ácido que contiene azúcares. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el contacto entre el extractante y el sustrato acuoso ácido aumenta una concentración de azúcares y disminuye una concentración de ácido en el sustrato. Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, el sustrato incluye uno o más impurezas. Cada una de esas impurezas se transfiere, o no logra transferirse, al extractante con cinética característica.

Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, la cinética de transferencia de cada impureza específica puede estar influenciada por la naturaleza de la impureza específica, y/o las condiciones de reacción (p.ej., concentración y/o temperatura y/o tiempo de contacto y/o pH) y/o por el extractante específico empleado.

15 La afinidad relativa de cualquier impureza específica se puede resumir como un coeficiente de distribución de S1/agua. El coeficiente de distribución de S1/agua se determina generando una disolución al 1% de la impureza en S1, poniendo en contacto esa disolución con una cantidad equivalente de agua, equilibrando las dos fases (mezclándolas hasta que no se producen más cambios en la composición) para formar una fase orgánica que comprende impureza (S1 rica) y una fase acuosa que comprende impureza, separando las dos fases, analizando cada una de estas en cuanto a la impureza y dividiendo la concentración de la impureza en la fase orgánica por la concentración de la impureza en la fase acuosa.

Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, las impurezas específicas se pueden caracterizar por un coeficiente de distribución de S1/agua mayor que 1, opcionalmente mayor que 2, opcionalmente mayor que 3 y opcionalmente mayor que 5,

25 Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, una contribución de cualquier impureza específica a la carga contaminante en el extracto aumentará en proporción a su concentración en el sustrato y/o en proporción a su coeficiente de distribución de S1/agua.

30 Como se usa en esta especificación y en las reivindicaciones anexas el término “extracto” o la expresión “extracto inicial” se refieren a un extractante que se ha puesto en contacto con un sustrato como se describió anteriormente y después se separa. El extracto incluye extractante, ácido y una parte de las impurezas que ha sido transferida al disolvente S1 y llega a formar parte de la carga contaminante.

35 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el extractante del extracto se reutiliza como un extractante para extracciones adicionales (p.ej., para extraer una parte adicional del sustrato). Con el fin de facilitar esta reutilización, se separa un ácido del extracto para producir un extractante desacidificado. Cada vez que el extractante desacidificado se pone en contacto con una parte adicional de sustrato, las impurezas adicionales migran al extractante S1 de tal modo que la carga contaminante aumenta con cada ronda sucesiva de contacto si no se toma ninguna acción para reducir la carga. Si se deja que la carga contaminante aumente indefinidamente, esto contribuirá eventualmente a la pérdida de la capacidad de extracción y/o obstaculizará la fase de contacto/separación. Algunos ejemplos de realizaciones de la invención se refieren a sistemas y/o métodos para mantener la carga contaminante en un intervalo aceptable. Opcionalmente, el intervalo aceptable se determina teniendo en cuenta la capacidad de extracción y/o impedimento a la fase de contacto/separación. Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, las impurezas específicas se examinan por separado cuando se determina el intervalo aceptable. Alternativa o adicionalmente, los grupos de impurezas se examinan por separado cuando se determina el intervalo aceptable.

45 Como se usa en esta especificación y en las reivindicaciones anexas la expresión “carga contaminante” se refiere a la suma total de impurezas presentes en un extracto S1 y/o extractante S1 en cualquier punto dado. Estas impurezas pueden incluir materiales no deseados presentes en el sustrato lignocelulósico y/o en productos de la descomposición de azúcares (p.ej., furfurales) y/o derivados de disolventes (p.ej., ésteres o sales). La carga contaminante incluye una o más impurezas seleccionadas del grupo que consiste en ácidos minerales, ácidos orgánicos, complejos de cloruro aniónico de metales pesados, cloruros de alquilo, acetatos de alquilo y compuestos orgánicos hidrófobos, en donde los “compuestos orgánicos hidrófobos” incluyen uno o más de compuestos fenólicos, aldehídos, furfural, hidroximetilfurfural, aceites de sebo, extractivos de madera y productos de su reacción. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la viscosidad de una disolución que contiene 95% de S1 y 5% de carga contaminante es mayor en al menos 1% comparado con 100% S1. Opcionalmente, diversas impurezas que contribuyen a la carga contaminante tienen la absorción en el espectro visible.

Un aspecto de algunas realizaciones de la invención se refiere a separar ácido del extracto inicial para producir un extracto desacidificado. Opcionalmente, el extracto inicial se lava con ácido. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, este lavado de ácido retira azúcares, que se pueden reciclar (p.ej., a una reacción hidrolítica aguas

- arriba). En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, este lavado de ácido contribuye a una reducción de la degradación de los azúcares. Esta reducción de la degradación puede contribuir a una reducción de productos de degradación no deseados tales como, por ejemplo, furfural procedente de la degradación de pentosas (p.ej., xilosa y arabinosa) e hidroximetilfurfural procedente de la degradación de hexosas (p.ej., glucosa, galactosa y manosa).
- 5 Alternativa o adicionalmente, este lavado de ácido contribuye a la reducción de impurezas hidrófilas en el extracto inicial. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el ácido se separa del extracto inicial por destilación a vacío y a una temperatura ligeramente elevada para producir un extracto desacidificado que incluye el disolvente S1 y una carga contaminante.
- 10 Un aspecto de algunas realizaciones de la invención, se refiere a reducir una carga contaminante en el extracto desacidificado mediante refinado. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el refinado se realiza de tal modo que se mantenga un grado deseado de capacidad de extracción y/o contacto/separación de fases del extractante S1.
- 15 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el refinado se realiza sin destilación. Opcionalmente, mineral ácidos minerales y/o complejos de metales pesados y/o ácido acético y/o acetatos formados a partir del mismo y/o impurezas hidrófobas son al menos parcialmente retiradas del extracto desacidificado por refinado.
- 20 El refinado implica un tratamiento del extracto desacidificado con cal para producir un extracto encalado. Opcionalmente, la cal se pone en contacto con el extracto desacidificado como una suspensión (p.ej., 2, 5, 10, 20 o 30% en peso o porcentajes intermedios o mayores) de cal sólida suspendida en agua o una disolución acuosa de cal. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la adición de dióxido de carbono al extracto encalado produce precipitación del carbonato de calcio. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el carbonato de calcio se retira mediante filtración. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el extracto filtrado encalado se lava con agua para retirar las sales de calcio remanentes.
- 25 Como se usa en esta especificación y en las reivindicaciones anexas el término "carbonatación" indica poner en contacto una disolución con gas CO₂, ya sea como una corriente pura, o como parte de una mezcla gaseosa que contiene CO₂.
- Como se usa en esta especificación y en las reivindicaciones anexas, el término "cal" indica óxido de calcio (también conocido como cal viva) y/o hidróxido de calcio y/o carbonato de calcio. Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, la cal se proporciona como un sólido o en disolución.
- 30 Se apreciará que los diversos aspectos descritos anteriormente se refieren a la solución de problemas técnicos relacionados con reducir un requisito para el desecho de disolvente en un entorno industrial.
- Alternativa o adicionalmente, se apreciará que los diversos aspectos descritos anteriormente se refieren a la solución de problemas técnicos relacionados con reducir una concentración de una o más impurezas lo que contribuye a una carga contaminante en un circuito cerrado de reciclado de disolvente.
- 35 Específicamente, la presente invención proporciona un método que comprende: (a) poner en contacto la cal con un extracto que incluye un disolvente S1 que porta una carga contaminante para formar un extracto tratado con cal; y (b) reducir dicha carga contaminante mediante la retirada de sólidos; en donde dicho disolvente S1 es un disolvente orgánico que se selecciona del grupo que consiste en alcoholes, cetonas y aldehídos que tienen al menos 5 átomos de carbono, y en donde además dicha carga contaminante comprende una o más impurezas seleccionadas del grupo que consiste en ácidos minerales, ácidos orgánicos, complejos de cloruro aniónico de metales pesados, cloruros de alquilo, acetatos de alquilo, compuestos fenólicos, aldehídos, furfural, hidroximetilfurfural, aceites de sebo, extractivos de madera y productos de su reacción.
- 40 Opcionalmente, al menos 35% de la cal es cal reciclada.
- 45 Opcionalmente, el método incluye carbonatar los sólidos retirados con gas CO₂ para formar una suspensión que incluye carbonato de calcio. Opcionalmente, el método incluye carbonatar el extracto tratado con cal con gas CO₂ para formar una suspensión que incluye carbonato de calcio.
- Opcionalmente, el método incluye poner en contacto la suspensión con cal adicional.
- Opcionalmente, el método incluye lavar el extracto tratado con cal con agua.
- Opcionalmente, el disolvente S1 es n-hexanol. Opcionalmente, el disolvente S1 es 2-etil-1-hexanol.
- Opcionalmente, la carga contaminante se redujo en más del 20%.
- 50 Opcionalmente, el método incluye poner en contacto un extractante que incluye el disolvente S1 con un hidrolizado ácido de un sustrato lignocelulósico para producir un extracto que porta ácido; y desacidificar el extracto que porta ácido para producir el extracto. Opcionalmente, el método incluye poner en contacto un extractante que incluye el disolvente S1 con un ácido que incluye una composición de lignina para producir el extracto.

Opcionalmente, el pH aparente del extracto tratado con cal es al menos 6,5.

Opcionalmente, el pH aparente del extracto tratado con cal no es mayor que 8,5.

5 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, se proporciona un método que incluye: (a) poner en contacto un hidrolizado ácido de un sustrato lignocelulósico con un primer extractante que incluye un disolvente S1 para producir un hidrolizado reducido en ácido que contiene azúcares y un primer extracto que contiene disolvente S1 que porta una carga contaminante; (b) poner en contacto el hidrolizado reducido en ácido con un segundo extractante que incluye un disolvente S1 y un disolvente S2 para producir un hidrolizado desacidificado que contiene azúcares y un segundo extracto que incluye disolvente S1, disolvente S2, ácido y agua; (c) tratar el primer extracto mediante un método de la invención para producir un primer extracto con una carga contaminante reducida; y (d) reciclar al menos una parte del primer extracto con una carga contaminante reducida.

10 Opcionalmente, el reciclado incluye el uso del primer extracto con una carga contaminante reducida como parte del primer extractante.

Opcionalmente, el reciclado incluye el uso del primer extracto con una carga contaminante reducida como parte del segundo extractante.

15 Opcionalmente, el reciclado incluye el uso del primer extracto con una carga contaminante reducida para desacidificar una corriente de lignina.

20 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, se proporciona un método que incluye: (a) poner en contacto cíclicamente una primera parte de un extractante que incluye disolvente S1 en un sistema con un hidrolizado ácido de un sustrato lignocelulósico para producir un hidrolizado reducido en ácido y un extracto que incluye ácido y disolvente S1 que porta una carga contaminante; (b) desacidificar el extracto para formar un extracto desacidificado con disolvente S1 que porta la carga contaminante; y (c) enviar cíclicamente una segunda parte del extractante que incluye disolvente S1 que porta una carga contaminante a un módulo de descontaminación que aplica un procedimiento de reducción de contaminantes a la segunda parte para producir extractante con una carga contaminante reducida, en donde el "procedimiento de reducción de contaminantes" es el método de la presente invención.

25 Opcionalmente, el método incluye poner en contacto cíclicamente una tercera parte de un extractante que incluye el disolvente S1 en un sistema con un ácido que incluye la corriente de lignina de la hidrólisis de un sustrato lignocelulósico para producir una corriente de lignina reducida en ácido y un extracto que incluye el disolvente S1 y una carga contaminante.

30 Opcionalmente, un tamaño de la primera parte es mayor que un tamaño de la segunda parte.

Opcionalmente, un tamaño de la tercera parte es mayor que un tamaño de la segunda parte.

Opcionalmente, el método incluye coordinar el contacto cíclico y el envío cíclico de tal modo que una carga contaminante en la primera parte se mantenga en un intervalo deseado.

Opcionalmente, el disolvente S1 es n-hexanol.

35 Opcionalmente, el disolvente S1 es 2-etil-1-hexanol.

Opcionalmente, el procedimiento de reducción de contaminantes incluye la carbonatación con una corriente de gas que incluye CO₂.

Opcionalmente, la carbonatación se realiza sin la retirada del disolvente S1.

Opcionalmente, carbonatación se realiza tras la retirada del disolvente S1.

40 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, se proporciona un aparato que comprende: (a) un módulo de descontaminación adaptado para poner en contacto la cal con un extracto que comprende un disolvente S1 que porta una carga contaminante para producir un extracto encalado; (b) un mecanismo de eliminación de sólidos adaptado para retirar sólidos de dicho extracto encalado; (c) un mecanismo acidulante adaptado para acidificar dicho extracto encalado; y (d) un mecanismo de lavado adaptado para lavar dicho extracto acidulado; en donde dicho disolvente S1 es un disolvente orgánico que se selecciona del grupo que consiste en alcoholes, cetonas y aldehídos que tienen al menos 5 átomos de carbono, y en donde además dicha carga contaminante comprende una o más impurezas seleccionadas del grupo que consiste en ácidos minerales, ácidos orgánicos, complejos de cloruro aniónico de metales pesados, cloruros de alquilo, acetatos de alquilo, compuestos fenólicos, aldehídos, furfural, hidroximetilfurfural, aceite de sebo, extractivos de madera y productos de su reacción.

50 Opcionalmente, el aparato incluye un módulo de desacidificación adaptado para separar ácido de un extracto que incluye ácido y disolvente S1 que porta una carga contaminante y producir un extracto desacidificado.

Opcionalmente, el aparato incluye un mecanismo de carbonatación adaptado para aplicar una corriente de burbujas de gas que incluye CO₂ al extracto encalado.

Opcionalmente, el aparato incluye un mecanismo de carbonatación adaptado para aplicar una corriente de burbujas de gas que incluye CO₂ a los sólidos retirados.

- 5 Opcionalmente, el aparato incluye un controlador diseñado y configurado para coordinar la actividad de los módulos y el mecanismo, de tal modo que una carga contaminante en el extracto encalado después de la retirada de sólidos sea menor que 80% de una carga contaminante en el extracto introducido en el módulo de desacidificación.

Opcionalmente, el aparato incluye un controlador diseñado y configurado para coordinar la actividad de los módulos y el mecanismo, de tal modo que una carga contaminante en el extracto se mantenga en un intervalo deseado.

- 10 Al llevar a cabo los métodos de la invención, se puede proporcionar una composición de calcio que incluye (en base al peso seco) al menos 1% de carbonato de calcio; y al menos 1% de furfurales.

Opcionalmente, la composición incluye al menos 5% de furfurales.

Opcionalmente, la composición incluye al menos 5% de compuestos fenólicos.

Opcionalmente, la composición incluye al menos 0,1% de acetato de calcio.

- 15 Opcionalmente, la composición incluye al menos 0,5% de formiato de calcio.

Opcionalmente, la composición incluye hexanol.

Opcionalmente, la composición incluye 2-etil hexanol.

Al llevar a cabo los métodos de la invención, se puede proporcionar una suspensión que incluye (en base al peso): (a) doscientas partes de disolvente S1 que porta una carga contaminante; y (b) al menos una parte de sólidos de cal.

- 20 Opcionalmente, los sólidos de cal están presentes como una suspensión acuosa.

Opcionalmente, la carga contaminante incluye al menos 0,2% de furfurales con respecto a al disolvente.

Opcionalmente, la carga contaminante incluye al menos 0,2% de compuesto fenólico con respecto al disolvente.

Opcionalmente, la suspensión incluye acetato de calcio.

Opcionalmente, la suspensión incluye formiato de calcio.

- 25 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, se proporciona a método que incluye: (a) poner en contacto un hidrolizado ácido de un sustrato lignocelulósico con un flujo de extractante que incluye un disolvente S1, para producir un hidrolizado reducido en ácido que contiene azúcares y un primer extracto que contiene disolvente S1 y una carga contaminante; (b) someter el hidrolizado reducido en ácido a una reacción secundaria de hidrólisis y separación cromatográfica para producir un hidrolizado desacidificado que contiene azúcares; (c) poner en contacto
30 el hidrolizado desacidificado con el extractante en un punto aguas arriba en el flujo; (d) tratar el primer extracto mediante un método según la invención para producir un primer extracto con una carga contaminante reducida; y (e) reciclar al menos una parte del primer extracto con una carga contaminante reducida.

- 35 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, se proporciona un método que incluye: (a) desviar una parte de un flujo de extractante que incluye disolvente S1 que porta una carga contaminante procedente de un procedimiento industrial; (b) poner en contacto la parte con cal para formar una parte tratada con cal; (c) separar la cal de la parte tratada con cal para formar extractante que incluye disolvente S1 que porta una carga contaminante reducida; y (d) reutilizar el disolvente S1 con carga contaminante reducida en el procedimiento industrial.

Opcionalmente, el proceso industrial es hidrólisis catalizada por ácido de sustrato lignocelulósico.

- 40 Opcionalmente, el método incluye carbonatar cualquier líquido o sólido resultante de la separación con gas CO₂ para formar una suspensión que incluye carbonato de calcio.

Opcionalmente, al menos 30% del extractante procedente del proceso industrial se usa en (a) hasta (d).

- 45 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, se proporciona un método para producir una composición de azúcar a partir de un sustrato lignocelulósico que incluye: (a) poner en contacto un sustrato lignocelulósico con ácido clorhídrico para producir un hidrolizado y una composición lignina que incluye HCl; (b) tratar al menos uno del hidrolizado y de la composición lignina con un extractante que incluye disolvente S1 para formar un extracto que incluye disolvente S1 que porta una carga contaminante; (c) desacidificar el extracto para formar un extracto desacidificado; (d) poner en contacto la cal con el extracto desacidificado para formar un extracto tratado con cal; (e) reducir la carga contaminante retirando sólidos para formar un extracto con carga contaminante reducida; (f) usar al

menos una parte del extracto con carga contaminante reducida en el tratamiento; (g) procesar el hidrolizado para producir una composición de azúcar.

Opcionalmente, la composición de azúcar contiene al menos 1 ppm de una impureza procedente de la carga contaminante.

- 5 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, se proporciona un método para producir un producto comercial a partir de lignocelulosa que incluye: (a) poner en contacto un sustrato lignocelulósico con ácido clorhídrico para producir un hidrolizado; (b) extraer el hidrolizado con un extractante que incluye disolvente S1 para separar el ácido clorhídrico del mismo y formar un extracto que incluye disolvente S1 que porta una carga contaminante; (c) desacidificar el extracto para formar un extracto desacidificado y recuperar el ácido clorhídrico; (d) poner en contacto la cal con el extracto desacidificado para recuperar el disolvente S1 que porta una carga contaminante reducida; y (e) procesar el hidrolizado para producir un producto comercial.

Opcionalmente, el producto comercial es un producto basado en acrílico o basado en poliacrílico.

- 15 A menos que se defina lo contrario, todos los términos y expresiones técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que los comúnmente entendidos por los expertos en la técnica, a los cuales pertenece esta invención. Aunque más adelante se describen métodos y materiales adecuados, los métodos y los materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria se pueden usar en la práctica de la presente invención. En caso de conflicto, prevalecerá la especificación de la patente, que incluye definiciones. Todos los materiales, métodos, y ejemplos son únicamente ilustrativos y no pretenden ser limitativos.

- 20 Para los fines de esta especificación y en las reivindicaciones anexas cualquier característica, procedimiento o componente ilustrado o descrito en singular debe representar también dos o más de las características, procedimientos o componentes así ilustrados o descritos.

- 25 Como se usa en la presente memoria, las expresiones “que comprende” y “que incluye” o variantes gramaticales de las mismas se deben de tomar como una inclusión que especifica las características, enteros, acciones o componentes presentados sin impedir la adición de una o más características, enteros, acciones, componentes o grupos adicionales de las mismas. Estas expresiones son más amplias que, e incluyen las expresiones “que consiste en” y “que consiste esencialmente en” como se definen en el Manual de procedimientos de examen de patentes de la oficina de patentes y marcas de Estados Unidos.

- 30 La frase “que consiste esencialmente en” o variantes gramaticales de las mismas, cuando se usan en la presente memoria se deben de tomar como que especifican las características, enteros, etapas o componentes pero no impiden la adición de una o más características, enteros, etapas, componentes o grupos adicionales de las mismas pero sólo si las características, enteros, etapas, componentes o grupos de las mismas no alteran materialmente la características básicas y nuevas de la composición, dispositivo o método reivindicado.

- 35 El término “método” se refiere a maneras, medios, técnicas y procedimientos para completar una tarea dada que incluye, pero no se limita a, esas maneras, medios, técnicas y procedimientos ya sean conocidos por, o fácilmente desarrollados a partir de maneras, medios, técnicas y procedimientos conocidos por profesionales de la arquitectura y/o la informática.

Los porcentajes (%) de los productos químicos típicamente suministrados como polvos o cristales (p.ej., cal) son en p/p (peso en peso) a menos que se indique lo contrario. Los porcentajes (%) de los productos químicos típicamente suministrados como líquidos (p.ej., HCl) son también en p/p (peso en peso) a menos que se indique lo contrario.

40 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

- 45 Con el fin de entender la invención y para ver cómo se puede llevar a la práctica, se describirán ahora realizaciones, por medio únicamente de ejemplo no limitativo, con referencia a las figuras anexas. En las figuras, estructuras, elementos o partes idénticos y similares de las mismas que aparecen en más de una figura se etiquetan generalmente con las mismas o similares referencias en las figuras en las que éstas aparecen. Las dimensiones de los componentes y características mostradas en las figuras se eligen principalmente por conveniencia y claridad de presentación y no son necesariamente a escala. Las figuras anexas son:

La FIG. 1 es una vista esquemática de un ejemplo de sistema para la hidrólisis de un sustrato lignocelulósico que sirve como un contexto para algunos ejemplos de realizaciones de la invención;

- 50 La FIG. 2 es una representación esquemática de un ejemplo de aparato de reducción de contaminantes según algunos ejemplos de realizaciones de la invención;

La FIG. 3 es una vista esquemática de un procedimiento de reducción de contaminantes según algunos ejemplos de realizaciones de la invención;

La FIG. 4 a es un diagrama de flujo simplificado de un método según algunos ejemplos de realizaciones de la invención;

La FIG. 4 *b* es un diagrama de flujo simplificado de un método según algunos ejemplos de realizaciones de la invención;

La FIG. 4 *c* es un diagrama de flujo simplificado de un método según algunos ejemplos de realizaciones de la invención;

5 La FIG. 5 es un diagrama de flujo simplificado de un método según algunos ejemplos de realizaciones de la invención;

La FIG. 6 *a* es una representación esquemática de flujo de materiales según algunos ejemplos de realizaciones de la invención;

10 La FIG. 6 *b* es una representación esquemática de flujo de materiales según ejemplos adicionales de realizaciones de la invención; y

La FIG. 7 es un diagrama de flujo simplificado de un método según algunos ejemplos de realizaciones de la invención;

La FIG. 8 *a* es un diagrama de flujo simplificado de un método según algunos ejemplos de realizaciones de la invención;

15 La FIG. 8 *b* es un diagrama de flujo simplificado de un método según algunos ejemplos de realizaciones de la invención; y

La FIG. 8 *c* es un diagrama de flujo simplificado de un método según algunos ejemplos de realizaciones de la invención.

Descripción detallada de las realizaciones

20 Las realizaciones de la invención se refieren a métodos y aparato para la purificación de disolvente.

Específicamente, algunas realizaciones de la invención se pueden usar para purificar un disolvente hasta un grado suficiente de tal modo que se pueda reciclar en un proceso industrial. Opcionalmente, el proceso industrial se refiere a hidrólisis ácida de lignocelulosas para producir azúcares y/o lignina.

25 Los principios y operación de un método y/o un aparato según ejemplos de realizaciones de la invención se pueden entender mejor con referencia a los dibujos y descripciones anexas.

30 Antes de explicar con detalle al menos una realización de la invención, se ha de entender que la invención no se limita en su aplicación a los detalles expuestos en la siguiente descripción o ejemplificados por los ejemplos. La invención es capaz de generar otras realizaciones o de ser llevada a la práctica o llevada a cabo de diversas maneras. También, se ha de entender que la fraseología y la terminología empleadas en la presente memoria son con fines descriptivos y no se deben considerar como limitativos.

Resumen de ejemplo de sistema

35 La FIG. 1 es un diagrama esquemático simplificado de un sistema para la hidrólisis ácida de un sustrato lignocelulósico generalmente indicado como **100**. El sistema representado **100** incluye un reactor principal de hidrólisis **110** adaptado para recibir una carga de sustrato lignocelulósico **112**. Opcionalmente, el sustrato **112** se proporciona como astillas de madera, aunque cualquier "material leñoso" como se describe en la presente memoria más adelante se puede usar como carga de sustrato lignocelulósico **112**.

40 Como se usa en esta especificación y en las reivindicaciones anexas las expresiones "material leñoso" o "material lignocelulósico" incluyen, pero no se limitan a, madera y subproductos del procesamiento de la madera (p.ej., astillas, serrín, y virutas) así como material de plantas de residuos procedente de productos agrícolas y papel y subproductos de papel de la industria papelera (p.ej., residuos que contienen celulosa y/o pulpa de papel).

El material de plantas de residuos procedente de productos agrícolas incluye subproductos de procesamiento y restos de campo.

45 Los subproductos de procesamiento incluyen, pero no se limitan a, mazorcas de maíz, bagazo de caña de azúcar, pulpa de remolacha azucarera, racimos de frutas vacíos procedentes de la producción de aceite de palma, paja (p.ej., trigo o arroz), cascarillas de semillas de soja, harinas residuales procedentes de la industria de aceite vegetal (p.ej., de soja, cacahuete, maíz, o colza), salvado de trigo y residuos de la fermentación procedentes de las industrias cervecera y vinícola.

Los restos de campo incluyen, pero no se limitan a, rastrojo de maíz, plantas de algodón posteriores a la cosecha, arbustos de soja posteriores a la cosecha y plantas de colza posteriores a la cosecha.

Los materiales lignocelulósicos también incluyen “cultivos energéticos” tales como pasto varilla y hierba escoba que crecen rápidamente y generan biomasa de bajo coste específicamente como una fuente de carbohidratos.

5 Estas fuentes de carbohidratos lignocelulósicos contienen celulosa, hemicelulosa y lignina como sus principales componentes y también contienen sales minerales (cenizas) y compuestos orgánicos lipófilos, tal como aceites de sebo.

La celulosa y la hemicelulosa son polisacáridos que pueden liberar azúcares adecuados para la fermentación y/o conversión química en productos de interés si son hidrolizados. La lignina es resistente típicamente a la hidrólisis ácida.

10 Aunque se han descrito previamente la conversión del material lignocelulósico en azúcares a través de hidrólisis catalizada por enzima y/o hidrólisis catalizada por ácido de polisacáridos y la pirólisis del material lignocelulósico, la aplicación a escala industrial de las tecnologías propuestas han presentado problemas técnicos que quedan por resolver.

15 El sustrato **112** se pone en contacto con una disolución concentrada de HCl (u otro ácido fuerte, tal como ácido sulfúrico) en el reactor **110** y la hemicelulosa y/o la celulosa en el sustrato se hidrolizan para producir una mezcla de azúcares solubles (producto) y lignina residual (coproducto). Estos materiales se recogen por separado como una mezcla de azúcares **130** y la corriente de lignina **120** (que también contiene azúcares), cada una de las cuales contiene una gran cantidad de ácido. Además, la mezcla de azúcares **130** y la corriente de lignina **120** cada una contienen una variedad de impurezas que se pueden originar en el sustrato **112** y/o resultar de la degradación de azúcares producidos por hidrólisis.

20 Puesto que el ácido actúa como un catalizador, éste no se consume en el procedimiento. Por lo tanto, el uso aguas debajo de la mezcla de azúcares **130** y/o la corriente de lignina **120** puede requerir que se reduzca su contenido de ácido. Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, la separación del ácido de la mezcla de azúcares **130** y/o la corriente de lignina **120** se realiza en condiciones que minimizan la degradación térmica de los azúcares.

25 Detalles de ejemplos de métodos y sistemas de hidrólisis se describen más exhaustivamente en las solicitudes de patente provisionales de EE.UU., en tramitación con la presente, 61/483.777 y 61/487.319.

La solicitud de patente de EE.UU. 61/358.894, describe el procesamiento de una mezcla de azúcares **130** que incluye la retirada del ácido y/o ajuste de la mezcla en un módulo de refinado de azúcares, designado de forma genérica en esta memoria como **201**.

30 Opcionalmente, se recupera una mezcla de azúcares adicional de la corriente de lignina **120** como se describe en la solicitud de patente provisional de EE.UU., en tramitación con la presente, 61/491.243. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, esta mezcla adicional de azúcares se envía al módulo de refinado **201**.

El módulo de refinado **201** emplea un flujo de disolvente orgánico **155** (flechas de color negro) para extraer ácido **140** (flechas discontinuas) de la mezcla de azúcar **130**.

35 Aunque los azúcares desacidificados **230** son el principal producto del módulo de refinado **201**, el módulo también produce una corriente de ácido **140** mezclada con disolvente **155** (representada por claridad con flechas de color negro y discontinuas en paralelo, respectivamente) que se envía a un módulo de recuperación de ácido y disolvente **150**. El módulo de recuperación **150** separa el ácido **140** del disolvente **155**. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la separación es por destilación. El ácido **140** se recicla al reactor de hidrólisis **110** y el disolvente desacidificado **155** se recicla al módulo de refinado **201**.

40 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el ácido y/o el disolvente también se recuperan de la corriente de lignina **120** y se envían al módulo de recuperación **150**. En pocas palabras, esto implica la separación de ácido y azúcares de la corriente de lignina y la recuperación de estos materiales. Este procedimiento es análogo al descrito en la presente memoria para la corriente de azúcares **130** y opcionalmente usa el módulo de recuperación **150** o un módulo paralelo con función similar.

45 Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, el módulo de recuperación **150** incluye, o está en comunicación con, un módulo de reducción de contaminantes **200**. En otros ejemplos de realizaciones de la invención, el módulo de reducción de contaminantes **200** se incluye en, o está en comunicación con, el módulo de refinado **201**.

50 El módulo de reducción de contaminantes **200** procesa al menos una parte del disolvente **155** para reducir una carga de contaminantes en el mismo. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la parte de disolvente **155** procesada por el módulo de reducción de contaminantes **200** se mezcla con disolvente sin procesar **155**.

Aunque el módulo de recuperación **150** se representa y describe en la presente memoria como operando sobre una mezcla de azúcares **130** a través del módulo de refinado **201**, se pueden aplicar procedimientos similares a la corriente de lignina **120** para producir ejemplos adicionales de realizaciones de la invención.

Ejemplo de equipo de reducción de contaminantes

5 La FIG. 2 es una representación esquemática de un ejemplo de aparato de reducción de contaminantes indicado generalmente como **200**. El ejemplo de aparato representado **200** incluye un módulo de descontaminación **210** adaptado para poner en contacto la cal con un extracto, a saber, un extracto desacidificado que comprende un disolvente S1 que porta una carga contaminante para producir un extracto encalado.

10 En el ejemplo de realización representado de la invención, hay una adaptación para poner en contacto la cal con un extracto desacidificado que incluye una conexión al módulo de recuperación **150** de tal modo que un extracto desacidificado (representado para simplificar como disolvente S1 **155**) se envía al módulo **210** como se indica a mediante la flecha de color negro que apunta hacia la derecha. El módulo de recuperación **150** se puede describir como un módulo de desacidificación adaptado para separar ácido de un extracto que comprende ácido y disolvente S1 que porta una carga contaminante y producir el extracto desacidificado.

15 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la adaptación para poner en contacto la cal con un extracto desacidificado incluye una conexión a una fuente de cal **212** que puede proporcionar una cantidad apropiada de cal al módulo **210** como se indica mediante una flecha de color blanco que apunta hacia la izquierda.

20 Opcionalmente, la fuente **212** está adaptada para enviar 1 unidad de suspensión de cal al 10% por cada 20 unidades de disolvente S1 introducidas en el módulo **210**. Alternativa o adicionalmente, la fuente **212** está adaptada para enviar 1 unidad de sólidos de cal por cada 200 unidades de disolvente S1 introducidas en el módulo **210**.

25 Alternativa o adicionalmente, en algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la adaptación para poner en contacto la cal con un extracto desacidificado incluye disponer un mecanismo de mezclado en el módulo **210**. En la realización representada, el mecanismo de mezclado incluye un agitador mecánico **214** en el módulo **210**. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el mecanismo de mezclado puede incluir, por ejemplo, un agitador o agitador de balanceo que mueva todo el módulo **210** de tal modo que se agite el líquido contenido en el mismo. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el mecanismo de mezclado puede incluir una bomba recirculante que crea un flujo de líquido en el módulo **210** de tal modo que se agite el líquido contenido en el mismo.

30 Un ejemplo de aparato representado **200** también incluye un mecanismo de retirada de sólidos adaptado para retirar sólidos del extracto encalado resultante del contacto entre la cal suministrada por la fuente de cal **212**, llegando el extracto desacidificado del módulo de recuperación **150**. Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, la retirada de sólidos puede incluir sedimentación y/o decantación y/o centrifugación y/o filtración. En la realización representada, el mecanismo de retirada de sólidos incluye un filtro **222**. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el filtro **222** es un filtro gravimétrico. En el ejemplo de realización representado, el filtro **222** se conecta a una fuente de vacío **224**. Opcionalmente, el uso de vacío aumenta las velocidades de filtración. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la disminución del tamaño de poros en el filtro **222** contribuye a un aumento en la eficacia de la retirada de sólidos.

35 Un ejemplo de aparato representado **200** incluye un mecanismo opcional de carbonatación **230** adaptado para aplicar una corriente de burbujas de gas **238** que comprende CO₂ al extracto encalado presente en el módulo **210**. En la realización representada, el mecanismo de carbonatación **230** incluye una fuente de CO₂ **232** representado como un cilindro presurizado provisto de un regulador **236**. La fuente de CO₂ **232** se conecta al módulo **210** mediante una manguera **234** (representada como una flecha que apunta hacia la derecha) que envía una corriente de burbujas de gas **238** al extracto encalado presente en el módulo **210**. Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, la fuente de CO₂ **232** se puede proporcionar como hielo seco o como gas de escape procedente de un fermentador. En otros ejemplos de realizaciones de la invención, el aparato está configurado de tal modo que el mecanismo de carbonatación aplica una corriente de burbujas de gas que comprende CO₂ a los sólidos retirados, proporcionada opcionalmente como una suspensión.

En la realización representada, el módulo **210** está provisto de una fuente de calor **216** de tal modo que el contacto entre la cal y el extracto desacidificado se pueda realizar a una temperatura deseada.

50 En el ejemplo de realización representado, el aparato **200** incluye un controlador **250** diseñado y configurado para coordinar la actividad del módulo **210** con la fuente de cal **212** y/o el módulo de desacidificación **150**. Alternativa o adicionalmente, el controlador **250** puede estar diseñado y configurado para hacer funcionar componentes del módulo **210** tal como el calentador **216** y/o el mecanismo de mezclado (p.ej., el agitador **214**). Alternativa o adicionalmente, el controlador **250** puede estar diseñado y configurado para hacer funcionar el mecanismo de retirada de sólidos (p.ej., el filtro **222**) en coordinación con un horario. Alternativa o adicionalmente, el controlador **250** puede estar diseñado y configurado para hacer funcionar el mecanismo de carbonatación **230**, opcionalmente en coordinación con un horario.

Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, el diseño y la configuración del controlador **250** se realiza de tal modo que una carga contaminante en el extracto encalado después de la retirada de sólidos (**255**) sea menor que 80%; 70%; 60%; 50%; 40%; 30%; 20%; 10% de una carga contaminante en el extracto **155** introducida en el módulo de desacidificación **150**.

- 5 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el diseño y la configuración del controlador **250** se realiza de tal modo que una carga contaminante en dicha primera parte se mantenga en el intervalo deseado.

Resumen de ejemplo de procedimiento

La FIG. 3, es una vista esquemática de un procedimiento de reducción de contaminantes según algunos ejemplos de realizaciones de la invención indicados generalmente como **300**. Según un ejemplo de procedimiento **300**, un hidrolizado **130** como se describió anteriormente en el contexto de la FIG. 1 se pone en contacto con el extractante S1 **310**. Puesto que S1 es sólo moderadamente soluble en agua, esta puesta en contacto produce una mezcla inestable que se separa fácilmente en una disolución acuosa de azúcares **312** y un extracto **320**. El extracto **320** contiene cantidades significativas de ácido (típicamente HCl) así como disolvente S1 y una carga contaminante. Debido a que el ácido y el extractante S1 **310** tienen papeles separados en el esquema descrito anteriormente en el contexto de la FIG. 1, es deseable intentar separarlos de tal modo que cada uno pueda ser reciclado de manera independiente.

En la realización representada, esta separación se logra (al menos en parte) mediante la desacidificación **330** para producir un extracto desacidificado **340** (que aún contiene el disolvente S1 y la carga contaminante). La desacidificación **330** también produce ácido **332** (típicamente HCl) que contiene impurezas hidrófilas. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la desacidificación **330** depende, al menos en parte, de la destilación.

El resto del ejemplo de procedimiento representado **300** se encarga de la reducción de la carga contaminante presente en extracto **320** y llevada a un extracto desacidificado **340**. En el ejemplo de realización representado, un extracto desacidificado **340** se pone en contacto con la cal **350** para producir un extracto encalado **360**. Opcionalmente, los sólidos **352** son retirados en este punto. La retirada puede ser, por ejemplo, por filtración y/o centrifugación y/o sedimentación y/o decantación.

En el ejemplo de realización representado el extracto encalado **360** se carbonata al aplicar una corriente de burbujas que contiene gas CO₂ **370** al mismo. La carbonatación produce la formación de carbonato de calcio que es insoluble en el extracto de tal modo que se forma una suspensión de carbonato de calcio. Los sólidos **372** son retirados en este punto. Opcionalmente, la cal adicional **371** se añade antes de, o concurrente con la retirada de sólidos **372**. De nuevo, la retirada puede ser, por ejemplo, por filtración y/o centrifugación y/o sedimentación y/o decantación.

Opcionalmente, el extracto se lava **375** con agua para retirar las sales disueltas en esta etapa. El producto final es un extracto refinado **380**.

Primer ejemplo de método

La FIG. 4 a es un diagrama de flujo simplificado que representa un método para reducir una carga contaminante en un disolvente generalmente indicado como **400**. El ejemplo de método representado **400** incluye poner en contacto **410** cal con un extracto que comprende un disolvente S1 y una carga contaminante para formar una extracto tratado con cal **420** y reducir **430** la carga contaminante al retirar los sólidos. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la cal empleada en el contacto **410** incluye 25; 30; 35; 40; 45; 50; 55; 60; 65; 70 o 75% o porcentajes intermedios o mayores de cal reciclada procedente de rondas previas de contacto. Opcionalmente, se repite este reciclaje. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la repetición es con un porcentaje constante y/o un porcentaje variable de cal. Opcionalmente, la puesta en contacto **410** reduce la carga contaminante de maneras no directamente relacionadas con la retirada de sólidos, como se describe más adelante en la sección titulada "ejemplo de consideraciones sobre la hidrólisis".

En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el método **400** incluye carbonatar **440** el extracto tratado con cal **420** con gas CO₂ para formar una suspensión que comprende carbonato de calcio. Opcionalmente, esto tiene lugar antes de reducir **430** la carga contaminante al retirar los sólidos. La retirada de los sólidos en esta etapa se indica como **372** en la FIG. 3.

En otros ejemplos de realizaciones de la invención, la carbonatación **440** se realiza sobre los sólidos retirados **352** (FIG. 3) del extracto **420** para formar una suspensión que comprende carbonato de calcio.

Opcionalmente, el método **400** incluye poner en contacto la suspensión con cal adicional **450** antes y/o durante la reducción **430** de la carga contaminante mediante la retirada de los sólidos. Opcionalmente, los sólidos retirados se recuperan como se describe más adelante en el contexto del punto **680** (FIGS. 6 a y/o 6 b). En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, una parte de los sólidos retirados son sales de ésteres derivadas del disolvente. Opcionalmente, la retirada de estas sales estéricas contribuye a la reducción de la carga contaminante y/o regenera el disolvente. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el método **400** incluye lavar **460** con agua. Opcionalmente, el lavado **460** retira las sales residuales, tal como las sales de calcio.

En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el contacto **410** tiene una duración de al menos 1 minuto y/o tiene lugar a una temperatura de al menos 50°C. Opcionalmente, la temperatura de contacto es de 60, 70, 80, 90, 100 o 110 grados centígrados o temperaturas intermedias o superiores. Alternativa o adicionalmente, el tiempo de contacto es opcionalmente de al menos 5, 10, 20, 40, 80 o 160 minutos o tiempos intermedios o superiores.

5 Alternativa o adicionalmente, el tiempo de contacto es menor que 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 horas. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el tiempo de contacto está en el intervalo de 5 minutos a 120 horas, opcionalmente de 10 minutos a 8 horas, opcionalmente de 1 hora a 5 horas.

En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, S1 incluye, consiste en, o consiste esencialmente en, un alcohol, y la carga contaminante incluye un cloruro de alquilo que corresponde a dicho alcohol. Alternativa o

10 adicionalmente, en algunos ejemplos de realizaciones de la invención S1 incluye, consiste en, o consiste esencialmente en, un alcohol, y la carga contaminante incluye un éster de ácido carboxílico-alcohol. Ejemplos de ésteres de ácido carboxílico-alcohol incluyen, pero no se limitan a formiatos, acetatos, y levulinatos.

Alternativa o adicionalmente, la carga contaminante puede incluir opcionalmente uno o más de fenoles, aldehídos, furfurales (p.ej., furfural e hidroximetilfurfural), complejos cloruro de metales de transición, aceites de sebo,

15 extractivos de madera y productos de su reacción con ácido y/o el extractante S1.

Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, la carga contaminante se redujo en al menos 20, opcionalmente en al menos 30, opcionalmente en al menos 40, opcionalmente en al menos 50, opcionalmente en al menos 60, opcionalmente en al menos 70, opcionalmente en al menos 80, opcionalmente en al menos 90% o porcentajes intermedios o mayores.

20 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el método **400** incluye preparar **470** el extracto poniendo en contacto el disolvente S1 con un hidrolizado ácido de un sustrato lignocelulósico para producir un extracto ácido y desacidificar el extracto ácido y producir el extracto empleado en **410** como se muestra en la FIG. 4 a.

Alternativa o adicionalmente, el método **400** incluye preparar **470** el extracto poniendo en contacto el extractante que comprende dicho disolvente S1 con un ácido que comprende una composición de lignina para producir el extracto

25 empleado en **410** como se muestra en la FIG. 4 a.

En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el pH aparente del extracto tratado con cal **420** es de al menos 6,5. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el pH aparente del extracto tratado con cal **420** no es más de 8,5. Opcionalmente, el pH aparente del extracto tratado con cal **420** está entre 6,5 y 8,5, opcionalmente entre 7 y 8, opcionalmente entre 7,3 y 7,6.

30 Como se usa en esta especificación y en las reivindicaciones anexas la expresión "pH aparente" de una disolución orgánica indica el pH en una disolución acuosa en equilibrio con la disolución orgánica.

Alternativa o adicionalmente, en algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el pH de la suspensión producida en **440** es de al menos 6,5. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el pH de la suspensión producida en **440** no es más de 8,5. Opcionalmente, el pH de la suspensión producida en **440** está entre 6,5 y 8,5,

35 opcionalmente entre 7 y 8, opcionalmente entre 7,3 y 7,6.

Segundo ejemplo de método

La FIG. 4 b, es un diagrama de flujo simplificado de un método de reciclaje de disolvente según algunos ejemplos de realizaciones de la invención generalmente representado como método **401**. El ejemplo de método representado

40 **401** incluye poner en contacto **411** un hidrolizado ácido (p.ej., **130** en la FIG. 1) de un sustrato lignocelulósico con un primer extractante que comprende un disolvente S1 para producir un hidrolizado reducido en ácido **421** que contiene azúcares y un primer extracto **431** que contiene disolvente S1 que porta una carga contaminante. La carga contaminante incluye contaminantes extraídos del hidrolizado durante el contacto **411** y opcionalmente contaminantes que estaban presentes antes del contacto **411**.

En el ejemplo de realización representado **401**, el hidrolizado reducido en ácido **421** se pone en contacto **441** con un

45 segundo extractante que comprende un disolvente S1 y un disolvente S2 para producir un hidrolizado desacidificado **461** que contiene azúcares y un segundo extracto **451** que comprende disolvente S1, disolvente S2, ácido y agua.

En otros ejemplos de realizaciones de la invención, la transformación del hidrolizado reducido en ácido **421** en hidrolizado desacidificado **461** se lleva a cabo mediante otros métodos. Opcionalmente, se realizan dos, tres, cuatro o cinco o más rondas de contacto **411**. Opcionalmente, se realiza una segunda reacción de hidrólisis entre un par de

50 estas rondas de contacto **411**. Alternativa o adicionalmente, se puede emplear separación cromatográfica, tal como cromatografía de intercambio iónico, (véase la descripción de la FIG. 7 más adelante).

En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el primer extracto **431** se trata mediante el método **400** (FIG. 4 a; comenzando por el contacto **410**) para producir un primer extracto con una carga contaminante reducida **481**. Según el método **401**, al menos una parte del extracto **481** con una carga contaminante reducida se recicla **490**.

Opcionalmente, el reciclaje **490** incluye el uso **492** de al menos una parte del extracto **481** con una carga contaminante reducida como parte del primer extractante en **411**. Alternativa o adicionalmente, el reciclaje **490** opcionalmente incluye el uso **494** de al menos una parte del extracto **481** con una carga contaminante reducida como parte del segundo extractante en **441**. Alternativa o adicionalmente, el reciclaje **490** incluye opcionalmente el uso **496** de al menos una parte del extracto **481** con una carga contaminante reducida para desacidificar una corriente de lignina.

Tercer ejemplo de método

La FIG. 4 c es un diagrama de flujo simplificado de un método de reciclaje de disolvente según algunos ejemplos de realizaciones de la invención representado generalmente como método **402**. El ejemplo de método representado se refiere a la desacidificación **496** (FIG. 4 b) de una corriente de lignina (p.ej., **120** en la FIG. 1). El ejemplo de método representado **402** incluye desacidificar **496** la corriente de lignina para producir una corriente de lignina agotada en ácido **412** y un extracto ácido **422** de lignina que comprende S1. El resto del método **402** se refiere a un tratamiento del extracto **422**.

El método representado **402** incluye separar el ácido **432** del extracto ácido **422** para formar ácido separado **442** y S1 **452** recuperado de lignina que porta una carga contaminante.

En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el S1 **452** recuperado de la lignina que porta una carga contaminante se trata mediante el método **400** (FIG. 4 a; comenzando por el contacto **410**) para producir S1 **462** recuperado de lignina que porta una carga contaminante reducida.

El ejemplo de método representado **402** incluye reciclar **472** al menos una parte de S1 **462** recuperado de la lignina que porta una carga contaminante reducida.

Opcionalmente, reciclar **472** incluye usar **493** al menos una parte de S1 **462** recuperado de la lignina que porta una carga contaminante reducida como parte del primer extractante en **411** (FIG. 4 b).

Alternativa o adicionalmente, el reciclaje **472** incluye usar **495** al menos una parte del S1 **462** recuperado de la lignina que porta una carga contaminante reducida como parte del segundo extractante en **441** (FIG. 4 b).

Alternativa o adicionalmente, el reciclaje **472** incluye usar **497** al menos una parte de S1 **462** recuperado de la lignina que porta una carga contaminante reducida para desacidificar **496** una corriente de lignina.

Cuarto ejemplo de Método

La FIG. 5 es un diagrama de flujo simplificado de un método de reciclaje de disolvente según algunos ejemplos de realizaciones de la invención generalmente representado como método **500**. El ejemplo de método representado **500** administra el flujo de un sistema de circulación del extractante S1 **501**.

En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el sistema de circulación del extractante S1 **501** se instala en el contexto del sistema **100** como se representa en la FIG. 1. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el sistema de circulación del extractante S1 **501** está diseñado y configurado para poner en contacto un extractante que contiene S1 con el hidrolizado ácido **130** y/o la corriente de lignina **120**. Diversos ejemplos de usos del disolvente S1 que circula por el sistema se han descrito anteriormente en esta memoria en el contexto de las FIGS. 4 b (p.ej., **490**; **492**; **494**; **496**) y 4 c (p.ej., **472**; **493**; **495** y **497**).

Como quedará claro a partir de la siguiente explicación, el sistema de circulación del extractante S1 **501** contiene una mezcla de un extracto desacidificado **340** y un extracto refinado **380** (FIG. 3).

El ejemplo de método representado **500** incluye poner en contacto cíclicamente **510** una primer parte del extractante S1 en el sistema **501** con un hidrolizado ácido de un sustrato lignocelulósico para producir un hidrolizado reducido en ácido **520** y un extracto **530** que comprende ácido y disolvente S1 que porta una carga contaminante. Puesto que el contacto **510** es cíclico, la carga contaminante tendería a aumentar en proporción al número de ciclos si no se implementa ninguna acción para reducir la carga contaminante.

El ejemplo de método representado **500** también incluye desacidificar **540** el extracto **530** y retirar el ácido **541** del sistema **501**. Opcionalmente, el ácido **541** se recicla a la reacción de hidrólisis en **110** (FIG. 1). La desacidificación **540** produce un extracto desacidificado que comprende S1 **542** que porta una carga contaminante que se devuelve al sistema **501**. El S1 **542** que porta la carga contaminante es análogo a un extracto desacidificado **340** de la FIG. 3,

El sistema **501** también porta agua. Debido a las propiedades de los disolventes S1 anteriormente descritos, esta agua tiende a migrar a la fase ácida, sin embargo algo de agua estará presente en el S1 **542** que porta una carga contaminante y esta agua volverá al sistema **501**.

El ejemplo de método representado **501** también incluye enviar cíclicamente **550** una segunda parte del extractante S1 que porta una carga contaminante a un módulo de descontaminación que aplica un procedimiento de reducción de contaminantes **560** al disolvente S1 para producir el disolvente S1 **570** con una carga contaminante reducida que

se devuelve al sistema **501**. El disolvente S1 **570** con una carga contaminante reducida es análogo al extracto refinado **380** de la FIG. 3.

5 En la realización representada, el procedimiento que se representa como una progresión lineal en la FIG. 3 se implementa como dos circuitos cerrados de procesamiento separados que se intersectan en el sistema **501**. La división de la progresión lineal en circuitos cerrados de procesamiento separados permite la regulación separada de la cantidad relativa de S1 en el sistema **501** que se somete a las dos mitades del procedimiento total (es decir, los tamaños relativos de la primera parte en **510** y la segunda parte en **550**).

10 Opcionalmente, el método **500** incluye poner en contacto cíclicamente una tercera parte de un extractante que comprende el disolvente S1 en el sistema **501** con un ácido que comprende una corriente de lignina procedente de la hidrólisis de un sustrato lignocelulósico para producir una corriente de lignina reducida en ácido y un extracto que comprende el disolvente S1 y una carga contaminante. Este extracto se representa como una "purga de destilación" **611** en la FIG. 6 b más adelante en esta memoria. La tercera parte opcionalmente se puede desviar de la primera parte, de la segunda parte, o del sistema **501**. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, un tamaño de la tercera parte es mayor que un tamaño de la segunda parte.

15 Quinto ejemplo de método

La FIG. 7 es un diagrama de flujo simplificado de un método de reciclaje de disolvente según algunos ejemplos de realizaciones de la invención generalmente representado como método **700**. El ejemplo de método representado **700** incluye poner en contacto **711** un hidrolizado ácido de un sustrato lignocelulósico con un flujo de extractante que comprende un disolvente S1 para producir un hidrolizado reducido en ácido **721** que contiene azúcares y un primer extracto **731** que contiene el disolvente S1 y una carga contaminante.

20 El ejemplo de método representado **700** incluye someter el hidrolizado reducido en ácido **721** a una reacción secundaria de hidrólisis y separación cromatográfica **741** para producir un hidrolizado desacidificado **761** que contiene azúcares. En la realización representada, el hidrolizado desacidificado **761** se pone en contacto **731** con el extractante en un punto aguas arriba en el flujo. Puesto que el extractante fluye en una dirección contracorriente al hidrolizado, el contacto **731** es un "primer contacto" desde el punto de vista del extractante y un "segundo" contacto desde el punto de vista del hidrolizado. A la inversa, el contacto **711** es un "primer contacto" desde el punto de vista del hidrolizado y un "segundo" contacto desde el punto de vista del extractante.

25 En la realización representada, el primer extracto **731** se trata mediante un método según como se ha descrito anteriormente (FIG. 4 a; **410**) para producir un primer extracto **781** con una carga contaminante reducida. El método **700** incluye reciclar **790** al menos una parte del extracto **781** con una carga contaminante reducida. Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención el reciclaje **790** incluye usar **792** como primer extractante en **711** y/o usar **796** para desacidificar una corriente de lignina.

30 Sexto ejemplo de método

La FIG. 8 a es un diagrama de flujo simplificado de un método para reciclar extractante en un proceso industrial según algunos ejemplos de realizaciones de la invención generalmente representado como método **801**.

35 El ejemplo de método representado **801** incluye desviar **803** una parte de un flujo de extractante flujo que comprende disolvente S1 que porta una carga contaminante procedente del proceso industrial **899** y poner en contacto **805** la parte con cal para formar una parte tratada con cal **807**.

40 El ejemplo de método representado **801** también incluye separar **809** la cal **811** de la parte tratada con cal **807** para formar extractante **813** que comprende el disolvente S1 que porta una carga reducida en contaminante reutilizando el extractante **813** en el proceso industrial **899**.

Opcionalmente, el proceso industrial **899** es hidrólisis catalizada por ácido de un sustrato lignocelulósico.

45 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el método **801** incluye carbonatar un líquido y/o un sólido resultante de la parte tratada con cal **807** antes y/o después de la separación **809** con gas CO₂ para formar una suspensión que comprende carbonato de calcio.

Opcionalmente, la parte desviada del extractante es de al menos 30% del extractante en el proceso **899**.

Séptimo ejemplo de método

FIG. 8 b es un diagrama de flujo simplificado de un método de producción de azúcares según algunos ejemplos de realizaciones de la invención representado generalmente como método **802**.

50 El ejemplo de método representado **802** incluye poner en contacto **810** un sustrato lignocelulósico con el ácido clorhídrico para producir un hidrolizado **812** y una composición de lignina que comprende HCl **820**.

5 El ejemplo de método **802** incluye tratar al menos uno de hidrolizado **812** y composición de lignina **820** con un extractante **830** que comprende el disolvente S1 para formar un extracto **840** que comprende el disolvente S1 que porta una carga contaminante. El ejemplo de método **802** incluye desacidificar **850** el extracto **840** para formar un extracto desacidificado **851** y poner en contacto la cal **860** con un extracto desacidificado **851** para formar un extracto tratado con cal.

El método **802** incluye reducir la carga contaminante retirando los sólidos **860** para formar un extracto **861** con carga contaminante reducida. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, al menos una parte del extracto **861** se usa para tratar en **830**. Alternativa o adicionalmente, al menos una parte del HCL **852** se puede usar en la hidrólisis en **810**.

10 El ejemplo de método representado **802** también incluye procesar **8790** el hidrolizado **812** para producir una composición de azúcares **880**.

Opcionalmente, composición de azúcares **880** contiene al menos 1 ppm de una impureza procedente de la carga contaminante. La composición de azúcares **880** es un ejemplo adicional de realización de la invención.

Octavo ejemplo de método

15 La FIG. 8 c es un diagrama de flujo simplificado de un método de producción de productos comerciales según algunos ejemplos de realizaciones de la invención representado generalmente como método **804**.

20 El ejemplo de método representado **804** incluye poner en contacto **810** un sustrato lignocelulósico con ácido clorhídrico para producir un hidrolizado **812** y extraer el hidrolizado **812** con un extractante **830** que comprende el disolvente S1 para formar un extracto que comprende el disolvente S1 **840** que porta una carga contaminante. En la realización representada, el extracto **840** se desacidifica **850** para formar un extracto desacidificado **851** y recuperar el ácido clorhídrico **852**.

En el ejemplo de realización representado un extracto desacidificado **851** se pone en contacto con la cal **860** para recuperar el disolvente S1 **861** que porta una carga contaminante reducida. En el ejemplo de realización representada, el procesamiento **872** del hidrolizado **812** produce un producto comercial **882**.

25 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el producto comercial **882** es un producto basado en acrílico o basado en poliacrílico. Dichos productos incluyen, pero no se limitan a, plásticos, abrillantadores de suelos, alfombras, pinturas, revestimientos, adhesivos, dispersiones, floculantes, elastómeros, vidrio acrílico, artículos absorbentes, compresas para la incontinencia, compresas sanitarias, productos de higiene femenina, y pañales.

Los productos **882** producidos según el método **804** son ejemplos de realizaciones adicionales de la invención.

30 Ejemplos de consideraciones sobre regulaciones de carga contaminante

35 Puesto que el disolvente S1 en el sistema **501** recircula, la adición a la carga contaminante en **510** crea la necesidad de una retirada compensatoria de la carga contaminante en **560**. Si esta necesidad no se satisface, la carga contaminante en el sistema **501** aumentará y alcanzará eventualmente un punto en el que ésta interfiera con la extracción en **510**. Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, se implementan diferentes maneras de lograr esta compensación.

Algunas maneras de lograr esta compensación dependen de la regulación del volumen.

40 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, un tamaño de la primera parte en **510** es mayor que un tamaño de la segunda parte en **550**. Opcionalmente, esta estrategia puede ser ventajosa si el procedimiento de reducción de contaminantes **560** es eficaz. En este contexto "eficaz" significa que una cantidad total de contaminantes retirada de la segunda parte mediante el procedimiento de reducción de contaminantes **560** es al menos igual a una cantidad total de contaminantes añadida en la primera parte, pese al hecho de que la primera parte es mayor.

45 En otros ejemplos de realizaciones de la invención, un tamaño de la primera parte en **510** es menor que un tamaño de la segunda parte en **550**. Opcionalmente, esta estrategia puede ser ventajosa si el procedimiento de reducción de contaminantes **560** es ineficaz. En este contexto "ineficaz" significa que una cantidad total de contaminantes retirada de la segunda parte mediante el procedimiento de reducción de contaminantes **560** será sólo al menos igual a una cantidad total de contaminantes añadida en la primera parte si la segunda parte es mayor.

Alternativa o adicionalmente, algunas de las maneras de lograr esta compensación tienen en cuenta y/o dependen de la regulación de la frecuencia.

50 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, una frecuencia de contacto cíclico **510** es mayor que una frecuencia de envío cíclico **550**. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la extracción que tiene lugar en **510** para producir el extracto **530** es una extracción contracorriente. Opcionalmente, la extracción contracorriente toma un tiempo relativamente corto (p.ej., de segundos a minutos). En algunos ejemplos de realizaciones de la

invención, el hidrolizado **130** se saca del reactor **110** de forma permanente y la extracción en **510** es igualmente de forma permanente. En esta situación, la velocidad de adición a la carga contaminante es alta, debido al menos en parte a que la frecuencia de adición a la carga contaminante se acerca al infinito. En cambio, el procedimiento de reducción de contaminantes **560** puede tomar más tiempo para implementar (p.ej., de decenas de minutos a horas).

5 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la segunda parte en **550** se puede hacer suficientemente más grande que la primera parte en **510** para asegurar que la carga total de contaminante en el sistema **501** no aumente debido a la diferencia de frecuencias. Estas consideraciones son adicionales a las consideraciones sobre "eficacia" anteriormente analizadas.

10 En otros ejemplos de realizaciones de la invención, una frecuencia de contacto cíclico **510** es menor que una frecuencia de dicho envío cíclico **550**. Esto puede tener lugar si la retirada del hidrolizado **130** del reactor **110** es por lotes (es decir, un volumen fijo a intervalos definidos). Si los intervalos son largos (p.ej., una vez cada 8 horas), se pueden realizar dos o más rondas del procedimiento de reducción de contaminantes **560** durante este tiempo). De nuevo, estas consideraciones son adicionales a las consideraciones sobre "eficacia" anteriormente analizadas.

15 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el contacto cíclico **510** y envío cíclico **550** se coordinan de tal modo que una carga contaminante en la primera parte en **510** se mantenga en un intervalo deseado.

En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el procedimiento de reducción de contaminantes **560** incluye carbonatación, además del tratamiento con cal y retirada de sólidos como se describió anteriormente.

Primer ejemplo de procedimiento de reducción de contaminantes

20 La FIG. 6 a es una representación esquemática de flujo de materiales consistente con algunos ejemplos de realizaciones del método **500** indicado por lo general como **600**. El ejemplo de flujo de materiales representado **600** corresponde al lado izquierdo del método **500** desde el envío cíclico **550** al retorno del disolvente S1 **570** con carga contaminante reducida **570** al sistema **501**. El flujo de materiales **600** se presenta para ilustrar con mayor detalle un ejemplo de manera de llevar a cabo el procedimiento de reducción de contaminantes **560**.

En el ejemplo de flujo de materiales representado **600**, la carbonatación se realiza sin la retirada del disolvente S1.

25 Con referencia ahora a la FIG. 6 a así como a la FIG. 5:

En la FIG. 6 a, el sistema **501** se representa esquemáticamente con una flecha de color negro horizontal en la parte superior de la página. Las flechas de color negro se usan en la figura para indicar un flujo de disolvente S1. Las flechas discontinuas se usan en la figura para indicar un flujo de suspensión de cal. Las flechas punteadas se usan en la figura para indicar un flujo de residuo acuoso.

30 En el flujo de materiales representado **600**, un divisor de flujo **610** envía cíclicamente **550** el disolvente S1 desde el sistema **501** a una cámara de contacto de cal **620** donde se añade una suspensión de cal como se indica mediante la flecha discontinua. Alternativa o adicionalmente, a la purga de destilación **611** se añade en este punto (flecha de color blanco). Opcionalmente, sólo se añade la purga de destilación **611**.

35 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la purga de destilación **611** incluye una corriente de disolvente que se origina en la destilación instantánea usada para separar HCl del disolvente en la purificación de la corriente de lignina **120**. Los detalles de este procedimiento de destilación instantánea se proporcionan en la solicitud de patente de EE.UU., en tramitación con la presente, 61/491.243 que se incorpora en su totalidad en la presente memoria como referencia. Opcionalmente, el uso de la purga de destilación **611** reduce la posibilidad de que partes de la carga contaminante relacionadas con la purificación de la lignina crucen por encima de los procedimientos de purificación de azúcares. En algunos casos, esto puede contribuir a aumentar la pureza del producto de azúcares final.

40 El contacto de la cal y el extractante que contiene S1 en la cámara **620** marca el comienzo del procedimiento de reducción de contaminantes **560** (FIG. 5) según la realización representada. Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención el divisor **610** desvía 10, 20, 30, 40, 50, 50, 70, 80, o 90% o porcentajes intermedios o mayores del flujo en el sistema **501** a la cámara de contacto de cal **620**. Opcionalmente, el porcentaje varía según las consideraciones sobre frecuencia y/o eficacia como se analizó anteriormente.

45 En los ejemplos de flujo de materiales representados **600**, el disolvente S1 mezclado con la suspensión de cal después fluye a una segunda cámara de contacto de cal **621** donde se carbonata con una corriente de burbujas de CO₂ **630** para producir una suspensión de carbonato de calcio. La mezcla carbonatada después se transfiere a la cámara de contacto de cal **622**. Opcionalmente, se añade cal adicional en este punto como se indica mediante la flecha discontinua.

50 Aunque el flujo de materiales procedente de la cámara de contacto **620** a **621** y después a **622** se indica mediante una flecha de color negro, el flujo en este punto es una mezcla de S1 y suspensión de cal, opcionalmente con carbonato de calcio (después de la carbonatación).

Opcionalmente, cada una de las cámaras de contacto **620**, **621** y **622** incluyen un mezclador y/o calentador (no representados). Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, la mezcla de S1 y suspensión de cal se incuban en cada una de las cámaras **620**, **621** y **622** durante un tiempo deseado en condiciones deseadas.

5 La mezcla que sale de la cámara **622** se representa ahora con dos flechas separadas para mayor claridad (la discontinua indica cal; la de color negro indica S1). De nuevo, cada una de estas corrientes porta agua, que no se representan por separado en este punto.

En este ejemplo de realización, el procedimiento de reducción de contaminantes **560** (FIG. 5) continúa con la separación ciclónica de S1 de la cal. En la realización representada, se proporcionan en serie dos separadores ciclónicos **640** y **642**.

10 En la realización representada, el disolvente S1 que sale de la parte superior de cada uno de los separadores ciclónicos **640** y **642** se envían a la unidad de lavado **650**. En la unidad de lavado **650**, la corriente de disolvente S1 se mezcla exhaustivamente con agua (flecha de color blanco). Este lavado puede retirar sales, tal como las sales de calcio así como otros contaminantes solubles en agua que pudieran estar presentes en esta etapa. La flecha que apunta hacia arriba indica el retorno de S1 al sistema **501** y la finalización del procedimiento de reducción de contaminantes **560** desde el punto de vista del disolvente.

15 El agua residual de lavado procedente de la unidad de lavado **650** se devuelve opcionalmente al separador ciclónico **640** como se indica mediante la línea punteada. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, una parte de esta agua es desviada por un divisor de flujo **660** al generador de suspensión de cal **660**, donde se mezcla con cal sólida (flecha de color gris y opcionalmente agua adicional (flecha de color blanco) para generar una suspensión de cal (flecha discontinua apuntando hacia arriba). La suspensión de cal se puede usar, por ejemplo, en la cámara de contacto de cal **620** y/o **622**.

Volviendo ahora a los separadores ciclónicos **640** y **642**, la suspensión de cal que sale del separador **642** se puede filtrar en una unidad de filtro **670**. La disolución acuosa resultante (líneas punteadas) se puede reciclar opcionalmente al separador ciclónico **640** según se ha indicado.

25 Los sólidos que se acumulan en el filtro **670** se pueden retirar periódicamente como una torta de sólidos **680**.

Aunque no se representa explícitamente en la FIG. 6 a, se puede instalar un controlador del mismo tipo del controlador **250** (FIG. 2) para controlar un flujo de una o más corrientes en el flujo de materiales **600** en algunos ejemplos de realizaciones de la invención.

Segundo ejemplo de procedimiento de reducción de contaminantes

30 Con referencia ahora a la FIG. 6 b así como a la FIG. 5:

La FIG. 6 b, es una representación esquemática del flujo de materiales consistente con algunos ejemplos de realizaciones del método **500** indicado generalmente como **601**. El ejemplo de flujo de materiales representado **601** corresponde al lado izquierdo del método **500** (FIG. 5) desde el envío cíclico **550** al retorno del disolvente S1 **570** con carga contaminante reducida al sistema **501**. El flujo de materiales **601** se presenta para ilustrar con mayor detalle otro ejemplo de manera de llevar a cabo el procedimiento de reducción de contaminantes **560**.

35 En el ejemplo de flujo de materiales representado **601**, la carbonatación se realiza después de la retirada del disolvente S1.

40 En la FIG. 6 b, el sistema **501** se representa esquemáticamente con una flecha de color negro horizontal en la parte superior de la página. Las flechas de color negro, las flechas discontinuas y las flechas punteadas se usan en la figura para indicar los flujos como en la FIG. 6 a.

Conceptualmente, puede ser conveniente pensar en el sistema **501** como apuntando a un circuito cerrado de purificación de lignina/recuperación de HCL en el lado izquierdo y un circuito cerrado de purificación de azúcares/recuperación de HCL en la derecha. Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, diferentes cantidades del extractante S1 total en el sistema **501** se pueden enviar a los dos circuitos cerrados. Opcionalmente, la división es de aproximadamente mitad y mitad. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, aproximadamente $\frac{5}{8}$ del extractante S1 se envía al circuito cerrado de purificación de lignina.

45 En el flujo de materiales representado **601**, el divisor de flujo **610** envía cíclicamente **550** el disolvente S1 desde el sistema **501** a una cámara de contacto de cal **620** en la que se añade una suspensión de cal como se indica mediante la flecha discontinua. Opcionalmente, una purga de destilación también se añade en este punto (no representado). Esto marca el comienzo del procedimiento de reducción de contaminantes **560** (FIG. 5) según la realización representada. Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención el divisor **610** desvía diferentes porcentajes del flujo en el sistema **501** a la cámara de contacto de cal **620** como se describió anteriormente en el contexto de la FIG. 6 a.

Opcionalmente, la cámara de contacto **620** incluye un mezclador y/o calentador (no representados). Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, la mezcla de S1 y suspensión de cal se incuba en la cámara **620** durante un tiempo deseado en condiciones deseadas.

5 En el ejemplo de flujo de materiales representado **601**, el disolvente S1 mezclado con la suspensión de cal después fluye hacia la separación ciclónica de S1 de la cal. En la realización representada, se proporcionan en serie dos separadores ciclónicos **640** y **642**. El disolvente que sale de la parte superior de los separadores **640** y **642** se devuelve al sistema **501**, opcionalmente después de lavarlo en la unidad de lavado **650** como se describió anteriormente en el contexto de la FIG. 6 a.

10 En la realización representada, el agua que sale de la unidad de lavado **650** va al generador de suspensión de cal **660** que funciona como se describió anteriormente en el contexto de la FIG. 6 a.

El tratamiento de suspensión de cal que sale del separador **642** es diferente que en el flujo de materiales **600**.

En el ejemplo de flujo de materiales representado **601**, la suspensión de cal que sale del separador **642** se divide en dos corrientes por el divisor de flujo **643**.

15 Una primera corriente va a la cámara carbonatación **644** donde se expone a una corriente de burbujas de CO₂ **630**. Esta carbonatación produce una suspensión de carbonato de calcio. Esta reacción de carbonatación se realiza en una suspensión de cal sin que el disolvente S1 esté sustancialmente presente. La suspensión de cal que porta carbonato de calcio sale de la cámara **644** y se puede filtrar en la unidad de filtro **670**. La disolución acuosa resultante (líneas punteadas) se puede concentrar opcionalmente en un evaporador **672** y/o enviar a planta de tratamiento de agua residual (WWTP, por sus siglas en inglés) como se ha indicado. Los sólidos que se acumulan
20 en el filtro **670** se pueden retirar periódicamente como una torta de sólidos **680**, opcionalmente proporcionados como una suspensión o filtrado que incluye una cantidad relativamente grande de agua u otros líquidos.

Una segunda corriente procedente del divisor de flujo **643** va a la cámara de contacto de cal **620** donde se une a la suspensión de cal que se está introduciendo en la cámara.

25 Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, los tamaños relativos de la primera y la segunda corrientes procedentes del divisor de flujo **643** pueden variar ampliamente. Opcionalmente, cualquiera de las dos corrientes puede incluir tan poco como 10% o tanto como 90% del flujo total o cualquier porcentaje intermedio. Sorprendentemente, se ha descubierto que la cal reciclada a la cámara de contacto **620** mantiene una actividad significativa en términos de su capacidad de adsorber impurezas y/o hidrolizar ésteres. Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, el envío de una parte significativa (p.ej., 50, 55, 60, 65, 70, 75 o 80% o porcentajes
30 intermedios o mayores) de la cal a este ruta de reciclaje contribuye a la reducción de costes de reactivos y/o reduce el flujo residual.

En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la primera corriente que fluye a la cámara de carbonatación **644** es 20, 25, 30, 35, 40, 45 o 50% o porcentajes intermedios o menores del flujo total.

35 Aunque no explícitamente representado en la FIG. 6 b, se puede instalar un controlador del mismo tipo de controlador **250** (FIG. 2) para controlar un flujo de una o más corrientes en el flujo de materiales **601** en algunos ejemplos de realizaciones de la invención.

Ejemplos de disolventes S1

Opcionalmente, S1 incluye, o consiste principalmente en, o consiste sustancialmente sólo en, o es n-hexanol. Opcionalmente, S1 incluye, o consiste principalmente en, o consiste sustancialmente sólo en, o es 2-etil-1-hexanol.

40 Ejemplos de relaciones

Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 3, en algunos ejemplos de realizaciones de la invención, se añade cal **350** a un extracto desacidificado **340** como una suspensión al 10% de CaO y/o Ca(OH)₂ en agua. Opcionalmente, una relación de disolvente S1 a suspensión al 10% de cal es de 30:1; 25:1; 20:1; 15:1 o 10:1 o relaciones intermedias o menores.

45 Alternativa o adicionalmente, una relación de disolvente S1 a cal en base al peso es de 300:1; 250:1; 200:1; 150:1 o 100:1 o relaciones intermedias o menores.

Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, cuanto mayor es la cantidad de cal aplicada a cada unidad de disolvente, mayor será el porcentaje de cal que se puede reciclar para rondas adicionales de reducción de la carga contaminante.

50 Ejemplos de concentraciones de impurezas

Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 6 b, los ejemplos de concentraciones de impurezas específicas en la carga contaminante del disolvente S1 se describen al salir el disolvente de la unidad de lavado **650** y regresa al sistema **501**.

5 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la carga contaminante incluye furfurales. Opcionalmente, los furfurales están presentes en una cantidad que no excede 0,25% en base al peso. Alternativa o adicionalmente, una concentración de los furfurales es de al menos 0,02% en peso.

En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la carga contaminante incluye compuestos fenólicos a una concentración de al menos 0,1% en peso.

10 Alternativa o adicionalmente, en algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la carga contaminante incluye un éster de acetato del disolvente. Alternativa o adicionalmente, la carga contaminante incluye menos de 0,01% de un éster de formiato de dicho disolvente.

En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el disolvente S1 es hexanol. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el disolvente S1 es 2-etil-hexanol.

Ejemplos de composiciones de torta de calcio

15 Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 6 b, se analizan ejemplos de composiciones de la torta de calcio **680**. Todos los porcentajes de ingredientes de la torta de calcio se expresan en base al peso seco.

20 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la torta **680** incluye al menos 1; opcionalmente 5; opcionalmente 10; opcionalmente 15; opcionalmente 20; opcionalmente 30; opcionalmente 35% de carbonato de calcio (o porcentajes intermedios o mayores) y al menos 1% de furfurales. Opcionalmente, el porcentaje de carbonato de calcio es 21, 25, 27 o 30% o porcentajes intermedios o mayores. Opcionalmente, el porcentaje de furfurales es de al menos 5%; 10%; 15% o 20% o porcentajes intermedios o mayores.

En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la torta **680** incluye compuestos fenólicos. Opcionalmente, el porcentaje de compuestos fenólicos es de al menos 1; 2; 5; 10; 20; 25 o 30% o porcentajes intermedios o mayores.

25 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la torta **680** incluye acetato de calcio. Opcionalmente, la cantidad of acetato de calcio es de al menos 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 o 0,5% o porcentajes intermedios o mayores.

En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la torta **680** incluye formiato de calcio. Opcionalmente, la cantidad of formiato de calcio es de al menos 0,5; 0,6; 0,7; 0,7; 0,8; 0,9 o 1,0%.

Opcionalmente, la torta incluye hexanol. Opcionalmente, la torta incluye 2-etil hexanol.

Ejemplos de suspensiones de disolvente/cal

30 Algunos ejemplos de realizaciones de la invención, se refieren a una suspensión de al menos una parte de sólidos de cal a doscientas partes de disolvente S1 que porta una carga contaminante (en base al peso). Opcionalmente, la cal se proporciona como una lechada acuosa de tal modo que la suspensión incluye agua. Por ejemplo, 1 parte de lechada al 10% de cal y 20 partes de S1. Opcionalmente, se emplean dos, tres, cuatro, cinco o un número intermedio o mayor de partes de lechada de cal.

35 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la carga contaminante en el disolvente incluye al menos 0,2% de furfurales con respecto a dicho disolvente.

Alternativa o adicionalmente, en algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la carga contaminante incluye al menos 0,2% de compuesto fenólico con respecto a dicho disolvente.

40 Alternativa o adicionalmente, según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, la suspensión incluye acetato de calcio y/o la carga contaminante incluye acetato de hexilo.

Alternativa o adicionalmente, según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, la suspensión incluye formiato de calcio y/o la carga contaminante incluye formiato de hexilo.

Opcionalmente, el disolvente S1 es hexanol. Opcionalmente, el disolvente S1 es 2-etil hexanol.

Ejemplos de consideraciones sobre la hidrólisis

45 Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 3, en algunos ejemplos de realizaciones de la invención, un extracto desacidificado **340** contiene uno o más ésteres. Opcionalmente, los ésteres se derivan del disolvente S1. Estos ésteres pueden incluir, pero no se limitan a, acetatos, formiatos, lactatos, levulinatos, y galactouronatos.

En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la cal **350** que se añade para extraer **340** causa la hidrólisis de estos ésteres para regenerar el disolvente S1 y produce sales de calcio. Opcionalmente, la cal **350** y el

extracto **340** se ponen en contacto en unas condiciones de temperatura que favorecen la hidrólisis. Opcionalmente, las temperaturas de 160, 140, 120, 100, 80 o 60 grados centígrados o temperaturas intermedias o menores pueden favorecer la hidrólisis. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el disolvente S1 a aproximadamente 160 grados centígrados se pone en contacto con la suspensión de cal y se enfría a aproximadamente 80 grados centígrados.

En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, las sales de calcio producidas por hidrólisis de ésteres con Ca(OH)_2 y/o CaO son insolubles. Opcionalmente, la retirada de estas sales de calcio insolubles contribuye a reducir la carga contaminante como es el resultado de reducir la carga de ésteres que son impurezas en el disolvente S1.

Ejemplo de equipo

10 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el contacto entre un extractante S1 y un hidrolizado (p.ej., procedente de la corriente de lignina **120** y/o del hidrolizado ácido **130**) se implementa a través de extracción contracorriente. Opcionalmente, esta extracción contracorriente se puede implementar usando al menos una columna pulsada. Opcionalmente, la columna pulsada es una columna pulsada Bateman (Bateman Litwin, Países bajos).

15 En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el disolvente y la cal humedecidos con agua son separados por un separador ciclónico o "hidroclón" como se representa en las FIGS. **6 a** y **6 b** (**640** y/o **642**). Los separadores ciclónicos están comercialmente disponibles y se pueden adquirir, por ejemplo, en Odis Filtering Ltd (Petach Tikva; Israel) o en GN Solids Control-Tangshan Guanneng Machinery Equipment Co. Ltd. (Tangshan; China).

Ejemplos de consideraciones sobre el control de flujo

20 Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, los flujos de líquidos pueden ser auxiliados por bombas instaladas en diversos puntos en los sistemas y/o módulos descritos/representados. Alternativa o adicionalmente, los materiales sólidos o semisólidos se pueden mover opcionalmente mediante mecanismos de transporte de sólidos. Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, los mecanismos de transporte de sólidos incluyen, pero no se limitan a, cintas transportadoras y transportadoras de tornillo sin fin.

25 Alternativa o adicionalmente, las bombas y/o mecanismos de transporte de sólidos se pueden conectar a, y bajo el control del, controlador **250**. Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, el control de las bombas y/o de los mecanismos de transporte de sólidos ejercido por el controlador **250** se puede implementar usando una interface de control apropiada. Dichas interfaces de control pueden incluir componentes mecánicos y/o eléctricos y/o electrónicos y/o combinaciones de los mismos.

Ejemplos de consideraciones adicionales

30 Durante el funcionamiento del reactor de hidrólisis **110** (FIG. 1), en algunos casos, pueden aparecer "motas negras" de composición indefinida en el hidrolizado **130**. Se cree que estas motas se producen como consecuencia de la degradación de los azúcares tras una exposición prolongada a un ácido concentrado. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, se implementa una ultra-filtración (p.ej., filtro de 300 kDa) del hidrolizado para eliminar estas motas. El filtrado avanza hacia, o se devuelve al, módulo de refinado **201**.

35 El retentado que contiene una alta concentración de motas negras se lava con agua para recuperar azúcares y/o HCL y se vuelve a filtrar. Opcionalmente, este lavado y refiltrado se repite hasta obtener un grado deseado de recuperación de HCL y/o azúcares y quede un retentado lavado que incluye motas negras y agua. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, este retentado lavado se añade antes o después de la carbonatación (p.ej., al filtro **670** o un flujo de material que entra en esta unidad) de tal modo que las motas negras se incorporen en la torta **680**. Opcionalmente, la incorporación en la torta **680** neutraliza el ácido remanente en las motas y/o de otro modo las desactiva.

40 Se espera que durante la vida de esta patente se desarrollen muchos tipos de bombas, aparatos de extracción contracorriente y separadores ciclónicos, y el alcance de la invención pretende incluir *a priori* todas estas nuevas tecnologías.

45 Como se usa en la presente memoria el término "aproximadamente" se refiere a $\pm 10\%$.

Aunque la invención se ha descrito en combinación con realizaciones específicas de la misma, es evidente que muchas alternativas, modificaciones y variaciones serán evidentes para los expertos en la técnica. En consecuencia, se pretende abarcar todas estas alternativas, modificaciones y variaciones que se sitúan dentro del espíritu y alcance amplio de las reivindicaciones.

50 Específicamente, se ha utilizado una variedad de indicadores numéricos. Debe de entenderse que estos indicadores numéricos podrían variar aún más en base a una variedad de principios de ingeniería, materiales, uso previsto y diseños incorporados en las realizaciones de la invención. Adicionalmente, los componentes y/o las acciones pertenecientes a los ejemplos de realizaciones de la invención y representados como una sola unidad se pueden

dividir en subunidades. A la inversa, los componentes y/o las acciones pertenecientes a los ejemplos de realizaciones de la invención y representados como subunidades/acciones individuales se pueden combinar en una sola unidad/acción con la función descrita/representada.

5 Alternativa o adicionalmente, las características usadas para describir un método se pueden usar para caracterizar un aparato y las características usadas para describir un aparato se pueden usar para caracterizar un método.

10 Debe de entenderse además que las características individuales descritas anteriormente en la presente memoria, se pueden combinar en todas las combinaciones y subcombinaciones posibles para producir realizaciones adicionales de la invención. Los ejemplos proporcionados anteriormente y/o más adelante son ilustrativos por naturaleza y no pretenden limitar el alcance de la invención, el cual se define únicamente mediante las siguientes reivindicaciones. Específicamente, la invención se ha descrito en el contexto de reciclaje y/o purificación de disolventes usados para extraer un hidrolizado ácido de un sustrato lignocelulósico, pero también se podría usar en cualquier proceso industrial que implique la purificación y/o reciclaje de un disolvente.

La citación o identificación de cualquier referencia es esta solicitud no deberá interpretarse como una admisión de que dicha referencia está disponible como técnico anterior con respecto a la presente especificación.

15 Los términos “incluyen”, y “tienen” y sus conjugados como se usan en la presente memoria significan “que incluyen pero no necesariamente se limitan a”.

20 Objetos, ventajas, y características nuevas adicionales de diversas realizaciones de la invención, serán evidentes a los expertos en la técnica tras el examen de los siguientes ejemplos, los cuales son más bien ilustrativos, que limitativos. Adicionalmente, diversas realizaciones, características y aspectos de la invención tal como se han expuesto anteriormente en la presente memoria y como se reivindican en la sección de reivindicaciones más adelante, encuentran apoyo experimental en los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

25 Con referencia ahora a los siguientes ejemplos, que junto con las descripciones anteriores, ilustran la invención de una manera no limitativa.

Ejemplo 1

Cargas contaminantes relativas del extracto desacidificado,
el extracto encalado y el extracto refinado

30 Se preparó un hidrolizado ácido hidrolizando bagazo de caña de azúcar en una disolución de HCl del 42%. Las concentraciones del HCl y de los carbohidratos en el hidrolizado formado fueron de 31,7% en peso y 12,8% en peso, respectivamente. El hidrolizado ácido se equilibró con hexanol. Se extrajo selectivamente HCl del disolvente y se formó un extracto orgánico que contenía 14,9% en peso de HCl.

35 Se extrajo HCl por destilación del extracto a una presión de 50 mm de mercurio para producir un extracto desacidificado. La concentración de HCl en el extracto desacidificado fue de 0,1% en peso. Con el fin de cuantificar la carga contaminante en términos abstractos, se tomó una muestra del extracto desacidificado y se comprobó la absorción en diversas longitudes de onda entre 310 nm y 600 nm. Los resultados se presentan en la Tabla 1 (primera línea, “extracto desacidificado”). Los altos niveles de absorción en las diversas longitudes de onda son indicativos de una gran carga contaminante que contiene una variedad de diferentes impurezas.

40 Con el fin de demostrar la capacidad del encalado de reducir la carga contaminante, se preparó un extracto encalado como sigue:

Se mezclaron 7,86 g del extracto desacidificado en un vial con 2,2 g de una suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ del 2% en peso durante tres horas a 85°C. La mezcla resultante contenía extracto encalado (fase orgánica) y una lechada acuosa de cal.

45 Se separó una muestra de la mezcla. Filtrar para retirar la cal de la fase orgánica fue difícil. Se midió la absorción a longitudes de onda entre 310 nm y 600 nm para el extracto anteriormente desacidificado. Los resultados se presentan en la Tabla 1 (segunda línea, extracto encalado). Se observó una marcada reducción de la absorción, especialmente a longitudes de onda de 450 nm o inferiores. Esta disminución de la absorción indica una reducción de la carga contaminante.

50 Con el fin de demostrar la capacidad de carbonatación para reducir aún más la carga contaminante, se carbonató un extracto encalado como sigue:

5 Mientras se mezclaba, se aplicó una corriente de burbujas de CO₂ al extracto desacidificado como se describió anteriormente. El burbujeo se continuó hasta que el pH de la disolución acuosa alcanzó 7,0. Después, se añadieron 0,46 g de una suspensión de Ca(OH)₂ del 2% en peso y se continuó mezclando a 85°C durante otra hora. Se separó la fase orgánica. Filtrar para retirar la cal de la fase orgánica fue mucho más fácil que para el extracto encalado no carbonatado como se describió anteriormente.

La fase orgánica filtrada se lavó tres veces con 1 g de agua para retirar cualquier hidróxido de calcio y después se analizó. Su contenido de calcio fue de 76 ppm.

10 La absorción de la fase orgánica lavada, extracto refinado, se midió a longitudes de onda entre 310 nm y 600 nm como para el extracto desacidificado y el extracto encalado anteriores. Los resultados se presentan en la Tabla 1 (tercera línea, extracto refinado). Se observó una reducción marcada de la absorción a longitudes de onda de 400 nm a 600 nm. Esta disminución de la absorción indica una reducción de la carga contaminante. Esto es consistente con la evaluación visual que indica una reducción en la intensidad del color amarillo. A 310 y 350 nm, la absorbancia fue mayor que para el extracto encalado. Esto sugiere un aumento de la carga contaminante en algunos tipos de impurezas como resultado de la carbonatación.

15 **Tabla 1: Absorción de diferentes tipos de extracto a diversas longitudes de onda en el intervalo UV-Vis*,**

Longitud de onda (nm)	A310	A350	A400	A450	A500	A600
Extracto desacidificado	28,2	19,5	9,0	5,0	3,1	1,4
Extracto encalado	10,3	7,3	4,5	3,47	2,93	2,37
Extracto refinado **	14,1	9,0	3,7	1,90	1,14	0,54

*Para mediciones de absorción, las disoluciones se diluyeron. Las figuras en la tabla se calcularon multiplicando la absorción medida por el grado de dilución.

**El refinado del extracto desacidificado fue con gas CO₂ y 2% de Ca (OH)₂

Ejemplo 2

20 Cargas contaminantes relativas
del extracto encalado y el extracto refinado
experimento adicional con 3% de Ca(OH)₂

Con el fin de evaluar el impacto de la concentración de Ca(OH)₂ empleada en el refinado, se realizó un experimento adicional:

25 Se aplicaron 2,32 g de una disolución del 3% de Ca(OH)₂ a 7,87 g de un extracto desacidificado como en el Ejemplo 1 y se mezcló durante 3 horas a 85°C para producir un extracto encalado. Los resultados de absorción como en el Ejemplo 1 se resumen en la Tabla 2 (primera línea; extracto encalado).

30 Con el fin de producir un extracto refinado, se aplicó una corriente de burbujas de CO₂ al el extracto encalado hasta alcanzar un pH=6,7, seguido de la adición de 0,43g de una disolución de Ca(OH)₂ del 3%. La mezcla se mezcló durante otra hora a 85°C y las fases se trataron como se describió anteriormente. Los resultados se resumen en la Tabla 2 (segunda línea; extracto refinado).

Tabla 2: Absorción a diversas longitudes de onda en el intervalo UV-Vis*,

Longitud de onda (nm)	A310	A350	A400	A450	A500	A600
Extracto encalado	15,4	8,0	2,1	0,76	0,31	0,02
Extracto refinado **	16,0	8,3	2,2	0,75	0,28	0,01

*Para mediciones de absorción, las disoluciones se diluyeron. Las figuras en la tabla se calcularon multiplicando la absorción medida por el grado de dilución.

**El refinado del extracto encalado fue con gas CO₂ y 3% de Ca (OH)₂

Los resultados presentados en la Tabla 2 indican que la disolución de Ca(OH)₂ del 3% redujo la carga contaminante, tanto en el extracto encalado como en el extracto refinado, de impurezas con absorción en el intervalo de 400 a 600 nm. Estos resultados confirman los del Ejemplo 1 y sugieren que el aumento de la concentración de Ca(OH)₂ puede contribuir a una reducción de la carga contaminante, especialmente de ciertos tipos de impurezas.

Ejemplo 3

Cargas contaminantes relativas
del extracto encalado y el extracto refinado
experimento adicional con 10% de Ca(OH)₂

10 Con el fin de evaluar el impacto de la concentración del Ca(OH)₂ empleada en el refinado posterior, se llevó a cabo un experimento adicional:

Se aplicaron 5 g de una disolución del 10% de Ca(OH)₂ a 18 g de un extracto desacidificado como en el Ejemplo 1 y se mezcló durante 3 horas a 85°C. Los resultados de absorción como en el Ejemplo 1 se resumen en la Tabla 3 (línea 1; extracto encalado).

15 Con el fin de producir un extracto refinado, se aplicó una corriente de burbujas de CO₂ al extracto encalado hasta alcanzar un pH=6,9, seguido de la adición de 1 g de una disolución del 10% de Ca(OH)₂ y mezclar durante otra hora a 85°C y las fases se trataron como se describió anteriormente. Los resultados se resumen en la Tabla 3 (línea 2; extracto refinado).

Tabla 3: Absorción a diversas longitudes de onda en el intervalo UV-Vis*,

Longitud de onda	A310	A350	A400	A450	A500	A600
Extracto encalado	10,1	6,5	2,1	0,79	0,35	0,08
Extracto refinado **	10,1	6,3	2,0	0,75	0,34	0,11

20 *Para mediciones de absorción, las disoluciones se diluyeron. Las figuras en la tabla se calcularon multiplicando la absorción medida por el grado de dilución.

**El refinado del extractante reciclado fue con 10% de Ca (OH)₂

Los resultados presentados en la Tabla 3 indican que la disolución del 10% de Ca(OH)₂ redujo la carga contaminante, tanto en el extracto encalado como en el extracto refinado, de impurezas con una absorción en el intervalo de 310 a 350 nm con respecto a los resultados del Ejemplo 1. La Tabla 3 también muestra que, tanto el extracto encalado como el extracto refinado, tenían una absorción en el intervalo de 400 a 600 nm comparables a los resultados del Ejemplo 2. Estos resultados confirman la validez del encalado seguido de la carbonatación como medio para la reducción de la carga contaminante en un amplio intervalo de impurezas.

Ejemplo 4

Carbonatación en presencia y ausencia de cal

30 Se llevaron a cabo dos experimentos con el fin de examinar la influencia de cal residual sobre la eficacia de la carbonatación posterior con respecto a la reducción de la carga contaminante en un extracto desacidificado. En el primer experimento, el disolvente se separó por decantación y filtrado del lodo calizo y se añadió CO₂ a la disolución de filtrado transparente (procedimiento a). En el segundo experimento se añadió CO₂ sin separación del lodo calizo (procedimiento b).

35 Con el fin de preparar un extracto desacidificado, se mezclaron 273 g de lignina (15% de azúcares disueltos (DS)) con 100 g de agua y 200 g hexanol. La mezcla se evaporó en condiciones azeotrópicas. Se volvió a añadir 100 g de agua y 100 g de hexanol y el azeótropo resultante se evaporó. La disolución resultante se filtró a través de un filtro de papel de 1 micrómetro, para producir un extracto desacidificado que incluía hexanol seco con un contenido de ácido de 0,03%.

(procedimiento a) carbonatación en ausencia de cal

40 18 g de extracto desacidificado, 0,03% de HCl pH 1,6, se mezclaron con 5 g de una disolución del 10% de cal (Ca(OH)₂). La disolución, pH 11,4, se mezcló a 80°C durante 3 horas y se dejó reposar durante la noche durante

aproximadamente 12 horas. El lodo calizo se sedimentó como una torta húmeda con un peso de aproximadamente 8 g. El líquido oscuro sobrenadante se decantó y filtró a través de un filtro de 0,45 micrómetros para producir 8 g de un filtrado transparente con un ligero color amarillo. El filtrado se carbonató con CO₂ con pH 9,9 a pH 7,4. Después de la carbonatación, se añadieron 0,5 g de agua a la disolución transparente para lavar las sales. Se comprobó la absorción de fase orgánica lavada (extracto refinado) a varias longitudes de onda entre 400 nm y 650 nm. Los resultados de absorción a varias longitudes de onda se resumen en la Tabla 4.

(procedimiento b) carbonatación en presencia de cal

18 g de extracto desacidificado producido antes, 0,03% de HCl pH 1,6, se mezcló con 4 g de una disolución del 10% de cal. La disolución, pH 11,4, se mezcló a 80°C durante 3 horas. La disolución se carbonató con una disolución del 10% de CO₂, a pH 7,5, después se añadió y mezcló 1 g de cal adicional (como un sólido en polvo), y la disolución se agitó durante 15 h y se filtró a través de un filtro de 0,45 micrómetros para producir un filtrado transparente con un ligero color amarillo, tanto en la fase acuosa como en la fase de hexanol. La fase de hexanol se lavó 3 veces con alícuotas de 1 g de agua, para retirar cualquier hidróxido de calcio. La concentración de calcio en el hexanol fue de 76 ppm y el pH fue de 8,3. Los resultados de la absorción a diversas longitudes de onda se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4: Absorción a diferentes longitudes de onda en el intervalo UV-Vis

	A400	A420	A450	A500	A600	A650
Hexanol puro	0,065	0,064	0,06	0,058	0,057	0,054
Procedimiento a: filtrado y después carbonatado	0,138	0,121	0,101	0,084	0,07	0,065
Procedimiento b: carbonatado sin filtración	0,19	0,16	0,15	0,15	0,153	0,151

Los resultados presentados en la Tabla 4 indican que la decantación y el filtrado antes de la carbonatación (procedimiento a) reduce más eficazmente la carga contaminante en un extracto preparado a partir de lignina.

Ejemplo 5

Hidrólisis catalizada por ácido de acetato

de hexilo en presencia de hexanol

El acetato de hexilo, se puede formar durante la extracción del hidrolizado con el disolvente S1 (p.ej., hexanol) como resultado de la esterificación dirigida por ácido o base. La influencia de las condiciones de pH sobre la hidrólisis del acetato de hexilo se sometió a ensayo en una serie de experimentos. La hidrólisis del acetato de hexilo se cataliza por ácido o base, y ambos tipos de catalizadores se sometieron a ensayo en diferentes condiciones. Este ejemplo se refiere específicamente a la hidrólisis catalizada por ácido. En general, la hidrólisis del acetato de hexilo produce hexanol (disolvente S1 regenerado) y un resto de acetato. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, la hidrólisis del acetato de hexilo sirve para regenerar el disolvente S1. Opcionalmente, el resto de acetato producido por la hidrólisis es, o se puede convertir en, acetato de calcio. En algunos ejemplos de realizaciones de la invención, el carbonato de calcio se genera poniendo en contacto ácido acético en una disolución de cal con gas CO₂.

Con el fin de evaluar la hidrólisis:

Se agitó una mezcla de 92,2 g hexanol, 1,03 g de acetato de hexilo, 7,03 g de H₂O y 1,05 g de HCl en un matraz de fondo redondo de 250 ml bajo reflujo a 80°C. Se tomaron muestras de la fase orgánica cada hora durante seis horas y otro ejemplo después de 18 horas. La relación entre el % de área del hexanol y el acetato de hexilo se controló mediante análisis por cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés), para obtener una indicación del grado de hidrólisis.

Brevemente, las condiciones de GC son como sigue:

Se empleó un HP 5890 (Hewlett Packard, Palo Alto Calif.; USA) usando un HP-5 de 30 m×0,32 mm×0,25 µm acoplado a un detector de ionización de llama (FID, por sus siglas en inglés). El programa fue 50°C -5°C/min-90°C-30°C/min-250°C (5 min); Det, Iny 250°C con un volumen de inyección de 1 µl usando nitrógeno como gas portador.

Los resultados se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5: Hidrólisis ácida de acetato de hexilo en 13% de HCl/(HCl + agua) p/p.

Tiempo (horas)	Relación de área de acetato de hexilo/hexanol (GC)
0	1,07%
1	0,90%
2	0,85%
3	0,85%
4	0,85%
5	0,87%
6	0,87%
18	0,87%

Los resultados presentados en la Tabla 5 sugieren que tuvo lugar una hidrólisis parcial en estas condiciones experimentales durante las primeras 2 horas, pero no tuvo lugar una hidrólisis adicional posteriormente.

- 5 Con el fin de evaluar aún más el impacto de la catálisis ácida, se realizaron tres experimentos adicionales usando los sistemas A, B y C, como se describe a continuación:

El sistema A: Una mezcla de 684 g de hexanol, 36 g de acetato de hexilo, 25 g de H₂O y 4 g de HCl se reflujo a 82°C. HCl/(HCl+H₂O)=13,79%

- 10 El sistema B: Una mezcla de 6.842 g de hexanol, 36 g de acetato de hexilo, 5 g de H₂O y 0,035 g de HCl se reflujo a 131°C. HCl/(HCl+H₂O)=0,70%

El sistema C: Una mezcla de 223,25 g de hexanol, 11,75 g de acetato de hexilo, 0,3 g de H₂O y 0,0003 g de HCl se reflujo a 150°C. HCl/(HCl+H₂O)=0,10%

- 15 En cada experimento, se prepararon 100 g de cada sistema según las relaciones anteriores. En cada caso, se obtuvo una sola fase transparente e incolora. Parte de la mezcla se transfirió a un matraz de fondo redondo de 50 ml, sumergido en un baño de aceite caliente y provisto de un equipo de destilación a escala muy reducida. La mezcla se agitó de forma constante con un agitador magnético durante 30-90 minutos.

No se produjo ninguna destilación aparente en cualquiera de los sistemas incluso después de más de 30 minutos. En el sistema C, se observó una fuerte ebullición después de aproximadamente 10 minutos.

- 20 Las muestras se analizaron mediante análisis de GC durante un tiempo de 0, 30, 360 y 90 minutos. Los resultados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6: Hidrólisis ácida del acetato de hexilo en diversas relaciones de HCl/(HCl + agua).

Tiempo (min)	Relación de área de acetato de hexilo/hexanol (GC)		
	Sistema A	Sistema B	Sistema C
0	4,45%	4,41%	4,40%
30	4,21%	4,32%	4,32%
60	4,24%		
90			4,50%

Como en el anterior experimento, los resultados presentados en la Tabla 6 sugieren que no se produjo ninguna hidrólisis en las condiciones de los sistemas A, B y C.

Ejemplo 6**Hidrólisis catalizada por NaOH de acetato
de hexilo en presencia de hexanol**

5 La hidrólisis básica usando NaOH como un catalizador se sometió a ensayo aplicando una mezcla de catalizador básica elegida (A o B; véase la Tabla 7) a un "sustrato de hidrólisis" que incluía 92 g de hexanol, 1,0 g de acetato de hexilo, 7,0 g de H₂O y 0,03 g de HCl. HCl/(HCl+H₂O) de este sustrato es de 0,4% en base al peso.

El sustrato se reflujo a 80°C en presencia del catalizador durante 6 horas. Las muestras se tomaron de la fase orgánica a lo largo del tiempo y la relación entre el % de área de hexanol y acetato de hexilo se controló mediante análisis de GC para indicar el progreso de la hidrólisis como en los experimentos previos.

10 Se prepararon mezclas de catalizadores básicas A y B con NaOH. La mezcla de catalizador básica y la relación p/p de NaOH a la mezcla básica y la relación p/p de NaOAc a la mezcla básica se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7: mezclas catalíticas básicas con NaOH

	NaOH (g)	NaOAc (g)	H ₂ O (g)	% de NaOH de la mezcla básica	% de NaOAc de la mezcla básica
A	2,50	0,83	24,4	9	3
B	2,50	2,78	22,5	9	10

15 La relación en peso del sustrato de hidrólisis a la mezcla de catalizador fue de 3,6. Se tomaron muestras de aproximadamente 1-2 ml de la fase superior, después se centrifugaron y filtraron a través de un filtro de jeringa de 0,45 µm para llevar a cabo el análisis de GC en cada punto de tiempo. Los resultados se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8: hidrólisis básica del acetato de hexilo con NaOH

Tiempo (h)	Relación de área de acetato de hexilo/hexanol (GC)	
	Mezcla catalítica A	Mezcla catalítica B
0	0,85%	0,91%
1	0,00%	0,91%
2	0,00%	0,91%
3	0,00%	0,91%
4	0,00%	0,91%
5	0,00%	0,91%
6	0,00%	0,91%

20 Los resultados presentados en la Tabla 8 indican que al 3% de NaOAc se produjo una hidrólisis completa después de una hora. Sin embargo, al 10% de NaOAc no se produjo ninguna hidrólisis. Estos resultados indican que añadir acetato de sodio puede cambiar el equilibrio de la hidrólisis de tal modo que no se produzca ninguna hidrólisis.

25 Se realizó un experimento adicional en el mismo sustrato de hidrólisis como el usado antes en el que se usa una mezcla de catalizador básica que contiene 2,78 g de NaOH, y 25 g de H₂O. Se añadió la mezcla de catalizador básica al sustrato y se mezcló durante 6 horas a temperatura ambiente (~24°C). Se tomaron muestras de aproximadamente 1-2 ml de la fase superior, después se centrifugaron y filtraron a través de un filtro de jeringa de 0,45 µm para el análisis por GC. La relación p/p de NaOH a la mezcla de catalizador básica total es de 10%. La relación en peso del sustrato de hidrólisis a la mezcla de catalizador es de 3,6. Los resultados se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9: hidrólisis básica de acetato de hexilo (la relación p/p de NaOH a la mezcla básica total es de 10%)

Tiempo (h)	Relación de área de acetato de hexilo/hexanol (GC)
------------	----------------------------------------------------

0	0,92%
1	0,85%
2	0,79%
3	0,72%
4	0,71%
6	0,73%

Los resultados presentados en la Tabla 9 indican que a temperatura ambiente se produce una hidrólisis parcial y que el grado de hidrólisis aumenta en función del tiempo.

Ejemplo 7

5

Hidrólisis catalizada por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de acetato de hexilo en presencia de hexanol

Con el fin de comprobar la influencia de las diferentes bases sobre la hidrólisis, se realizó un experimento adicional usando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en lugar de si NaOH se produjera usando el mismo sustrato de hidrólisis que en el Ejemplo 6.

10

Se realizaron tres experimentos con la relación p/p de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a la mezcla total del 10% y la relación en peso de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ a la mezcla total del 1,5%. La mezcla de catalizador básica y la relación en peso entre la mezcla hidrolizada y la mezcla de catalizador se presentan en la Tabla 10a.

Tabla 10a: mezclas catalíticas básicas

Sistema	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g)	$\text{Ca}(\text{OAc})_2$ (g)	H_2O (g)	Sustrato de hidrólisis/mezcla de catalizador
A	2,78	0,42	24,6	3,6
B	5,56	0,83	49,2	1,8
C	1,39	0,21	12,3	7,2

15

La mezcla de catalizador básica se añadió al sustrato de hidrólisis y se mezcló a 80°C , se obtuvieron ejemplos a partir del análisis de GC en diferentes puntos de tiempo. Los resultados se resumen en la Tabla 10b.

Tabla 10b: hidrólisis básica de acetato de hexilo con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{OAc})_2$

Tiempo (h)	Relación de área de acetato de hexilo/hexanol		
	Sistema A	Sistema A	Sistema A
0	0,92%	0,92%	0,92%
1	0,83%	0,85%	0,87%
2	0,77%		0,85%
3	0,67%		0,82%
4	0,64%	0,74%	0,92%
5			0,79%
6	0,60%	0,64%	
21	0,33%		

Los resultados presentados en la Tabla 10b indican que se produce una hidrólisis parcial en todos los tres sistemas y que el grado de hidrólisis aumenta con el tiempo. Los mejores resultados se obtuvieron después de 6 horas con una relación de mezcla hidrolizada/mezcla de catalizador de 3,6 (Sistema A).

Ejemplo 8

5 **Influencia de la temperatura sobre la hidrólisis catalizada por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de acetato de hexilo en presencia de hexanol**

Con el fin de evaluar el efecto de la temperatura de reacción sobre la hidrólisis se llevó a cabo un experimento adicional con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

10 Se preparó un sustrato de hidrólisis mezclando 96 g de hexanol, 4 g de acetato de hexilo y 6,72 g de agua. Se preparó un catalizador básico mezclando 2,96 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 26,7 g de agua. El catalizador básico se añadió al sustrato de hidrólisis de tal modo que la relación p/p de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a la mezcla total fue de 10% y la relación de sustrato/catalizador fue de 3,6 p/p. La reacción se llevó a cabo a 82°C y a 110°C. Se tomaron muestras cada hora y se analizaron por GC como en los ejemplos previos hasta que el porcentaje de área del acetato de hexilo se redujo al 50% de su valor inicial. Los resultados se resumen en la Tabla 11.

15 **Tabla 11: Efecto de la temperatura sobre la hidrólisis básica de acetato de hexilo con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 82°C y 110°C**

	temperatura	
	82°C	110°C
Tiempo (h)	% de área del acetato de hexilo (GC)	
0	3,08%	2,93%
1	2,96%	2,87%
2	2,89%	2,72%
3	2,80%	2,53%
4	2,73%	2,30%
5	2,62%	2,16%
6	2,52%	2,03%
7	2,44%	1,85%
8	2,25%	1,63%
9	2,19%	1,44%
10	2,08%	
11	1,95%	
12	1,91%	
13	1,75%	
14	1,64%	
15	1,53%	

20 Los resultados presentados en la Tabla 11 indican que suficiente hidrólisis para reducir el área de acetato de hexilo a 50% de su valor original tuvo lugar antes a 110°C que a 82°C (9 horas y 15 horas respectivamente). Estos resultados sugieren que aunque una temperatura mayor contribuye a una hidrólisis más rápida, es posible usar una temperatura menor aplicada durante un tiempo más largo. Opcionalmente, esta estrategia puede contribuir a reducir el consumo de energía.

Los resultados de los ejemplos 5 a 8 indican que los catalizadores básicos con más eficaces para la hidrólisis del acetato de hexilo. La hidrólisis con hidróxido de sodio y 3% de acetato de sodio parece ser más eficaz que la hidrólisis con hidróxido de calcio. Después de una hora con hidróxido de sodio, se logró una hidrólisis completa,

mientras que la hidrólisis en los tres sistemas de hidróxido de calcio, aunque se observó, tuvo lugar a una velocidad más gradual y no se observó hasta alcanzar su finalización.

Sin embargo, el hidróxido de calcio es mucho menos soluble que el hidróxido de sodio, y esto puede ser ventajoso en ciertas circunstancias.

5

Ejemplo 9

Hidrólisis catalizada por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de ésteres en presencia de hexanol seguida de carbonatación

10 Se llevó a cabo una serie adicional de cuatro experimentos con el fin de examinar la viabilidad del uso de la disolución encalante (10% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) en la purificación del extractante cargado (hexanol). Como se demuestra en los ejemplos anteriores, el hidróxido de calcio (cal) puede hidrolizar ésteres tales como acetato de hexilo y formiato de hexilo formados durante la extracción de HCl. Además, se planteó la hipótesis de que la cal pudiera adsorber otras impurezas tales como furfural y sus derivados. La ausencia de especificidad de adsorción parecía potencialmente útil para tratar un extracto de disolvente con una amplia variedad de impurezas.

15 Los experimentos a-d se llevaron a cabo como sigue:

a. Se preparó un sustrato encalante mediante la adición de 0,030 g de acetato de hexilo a 15,001 g de hexanol destilado para producir 0,277% peso/peso de hexanol. Se preparó un sustrato encalado por la adición de 5,55 g de una disolución del 9,99% de cal al sustrato en un recipiente presurizado de 50 ml. En este punto, el pH era de 11,4. El sustrato encalado se mezcló a 85°C (baño de aceite) durante 6 h, hasta que la concentración del acetato de hexilo disminuyó hasta 0,134% (como se midió por GC) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El sustrato encalado se carbonató aplicando una corriente de burbujas de CO_2 al sustrato enfriado mientras se agitaba lentamente hasta que el pH alcanzó 7. Después de la carbonatación, se añadieron 1,237 g de una disolución del 10% de cal con el fin de alcanzar un pH de 10,63 y la mezcla se filtró por gravedad. La cantidad de acetato de hexilo fue de 0,116% en el hexanol filtrado resultante.

25 b. Se preparó un sustrato encalante mediante la adición de 0,0332 g de acetato de hexilo a 15,006 g de hexanol destilado para producir 0,267% p/p del hexanol. Se preparó un sustrato encalado por la adición de 6,79 g de una disolución del 9,78% de cal al sustrato en un recipiente presurizado de 50 ml. En este punto, el pH era de 12,17. El sustrato encalado se mezcló a 85°C (baño de aceite) durante 6 h, hasta que la concentración de acetato de hexilo disminuyó hasta 0,15% (como se midió por GC) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El sustrato encalado se carbonató aplicando una corriente de burbujas de CO_2 al sustrato enfriado mientras se agitaba lentamente hasta que el pH alcanzó 7,23. Después de la carbonatación, se añadieron 0,332 g de una disolución del 10% de cal con el fin de alcanzar un pH de 10,91 y la mezcla se filtró a vacío. La cantidad de acetato de hexilo fue de 0,126% en el hexanol filtrado resultante.

35 c. Se preparó un sustrato encalante mediante la adición de 0,029 g acetato de hexilo a 15,005 g de hexanol destilado para producir 0,273% p/p de hexanol. Se preparó un sustrato encalado por la adición de 8,344 g de una disolución del 9,95% de cal al sustrato en un recipiente presurizado de 50 ml. En este punto, el pH era de 12,2. El sustrato encalado se mezcló a 85°C (baño de aceite) durante 4 h, hasta que la concentración de acetato de hexilo disminuyó hasta 0,158% (como se midió por GC) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El sustrato encalado se carbonató aplicando una corriente de burbujas de CO_2 al sustrato enfriado mientras se agitaba lentamente hasta que el pH alcanzó 7,69. Después de la carbonatación, se añadieron 1,564 g de una disolución del 10% de cal con el fin de alcanzar un pH de 10,25 y la mezcla se filtró a vacío. La cantidad de acetato de hexilo fue de 0,116% en el hexanol filtrado resultante.

45 d. Se preparó un sustrato encalante mediante la adición de 0,030 g acetato de hexilo a 15,006 g de hexanol destilado para producir 0,247% p/p de hexanol. Se preparó un sustrato encalado por la adición de 11,067 g de una disolución del 10% de cal al sustrato en un recipiente presurizado de 50 ml. En este punto, el pH era de 12,58. El sustrato encalado se mezcló a 85°C (baño de aceite) durante 4 h, hasta que la concentración de acetato de hexilo disminuyó hasta 0,13% (como se midió por GC) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El sustrato encalado se carbonató aplicando una corriente de burbujas de CO_2 al sustrato enfriado mientras se agitaba lentamente hasta que el pH alcanzó 7,4. Después carbonatación, se añadieron 0,728 g de una disolución del 10% de cal con el fin de alcanzar un pH de 11,6 y la mezcla se filtró a vacío. La cantidad de acetato de hexilo fue de 0,090% en el hexanol filtrado resultante.

55 Los resultados de los experimentos a-d indican que la adición de una parte adicional de 10% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ causa consistentemente la hidrólisis de más del 50% del acetato de hexilo presente en el hexanol. Alternativa o adicionalmente, estos resultados confirman que la carbonatación para producir carbonato de calcio simplifica la eliminación de las sales de calcio. Los resultados también muestran que el formiato de hexilo se hidroliza

rápidamente a formiato de calcio y hexanol. La adsorción de furfural y otros compuestos no se sometió a ensayo en la presente memoria.

Ejemplo 10

5 **Reciclado parcial de Ca(OH)₂**

10 Con el fin de examinar la eficacia de la disolución encalante (10% de Ca(OH)₂) en el procedimiento de purificación de la carga de disolvente (hexanol), se retiró 35% p/p de la disolución de Ca(OH)₂ del 10% y el disolvente se trató con 65% de la disolución de Ca(OH)₂ del 10% peso/peso reciclada suplementada con 35% de la disolución de Ca(OH)₂ del 10% p/p “de nueva aportación”. Este experimento corresponde a la FIG. 6 b cuando 65% de la cal en el divisor de flujo **643** se envía de vuelta a la cámara de contacto de cal **620** y 35% se envía a la cámara de carbonatación **634**.

Se midió la cantidad de impurezas acumuladas en la disolución de Ca(OH)₂ del 10% después de reciclar seis veces 65% en peso de la disolución de cal.

15 El disolvente cargado con los siguientes ingredientes—8,67% de HCl, 2,71% de acetato de hexilo, 0,9% de formiato de hexilo, relación peso/peso de hexanol, y la relación cloruro de hexilo a hexanol de 0,31%:99,6%, se usó para representar el extractante reciclado.

20 El procedimiento experimental fue como se describe en el Ejemplo 9d anterior, realizado en un matraz de fondo redondo de 100 ml con un agitador magnético a 82-83°C durante 4 horas. Al final de la reacción, mientras estaba aún caliente, el contenido se transfirió a tubos de polipropileno de 15 ml y se colocaron en una centrífuga a 5.000 RPM (3.354×g) durante 10 min.

Después de la centrifugación se observaron dos fases, es decir, orgánica y acuosa.

La fase orgánica se separó de la fase acuosa, y la fase acuosa se devolvió al matraz de fondo redondo. En este punto, se retiró 35% en peso de la fase acuosa, y 35% en peso de Ca(OH)₂ al 10% “de nueva aportación” se añadió al matraz .

25 Esta mezcla de cal (65% reciclada/35% de nueva aportación) se usó en una ronda adicional de encalado con un lote de nueva aportación de disolvente cargado, en las mismas condiciones anteriormente descritas.

Este procedimiento de reciclar 65% de la cal y descargar 35% se repitió 6 veces de tal modo que se llevaron a cabo un total de 7 ciclos de encalado (en el primer ciclo se usó cal 100% “de nueva aportación”).

30 Los resultados de los análisis se resumen en la Tabla 12. Los resultados para furfurales se calcularon según calibración a **280** nm (mediciones espectrofotométricas). Los resultados para todos los otros componentes a continuación se basan en los resultados calibrados por GC.

Tabla 12: influencia de encalado repetido sobre la carga contaminante en el disolvente hexanol

	Cloruro de hexilo: hexanol (relación de área)	Formiato de hexilo	Acetato de hexilo	% de acetato de hexilo que fue hidrolizado	Éter de hexilo	furfurales	% de furfural es que se redujo
Disolvente cargado	0,37%:99,63%	0,903%	2,714%	-----	0,019%	0,099%	-----
Encalado nº 1	0,41%:99,59%	n.d.*	1,491%	45%	0,017%	n.d.*	
Encalado nº 2	0,39%:99,61%	n.d.*	1,450%	46%	0,018%	0,012%	88%
Encalado nº 3	0,40%:99,60%	n.d.*	1,512%	44%	0,016%	0,009%	91%
Encalado nº 4	0,44%:99,56%	n.d.*	1,777%	34%	n.d.*	0,012%	88%
Encalado	0,41%:99,59%	n.d.*	1,492%	45%	0,018%	0,013%	87%

n° 5							
Encalado n° 6	0,40%:99,60%	n.d.*	0,887%	67%	0,010%	0,010%	90%
Encalado n° 7	0,38%:99,62%	n.d.*	0,806%	70%	0,009%	0,012%	88%

*n.d. indica no detectado.

Los resultados presentados en la Tabla 12 indican que la cal reciclada como se describió anteriormente retuvo una significativa capacidad de reducir la carga contaminante en el disolvente cargado. Específicamente:

la hidrólisis del formiato de hexilo se completó en cada ciclo;

5 la hidrólisis del formiato de hexilo varió en el intervalo de 30 a 65% con una media de aproximadamente 50%;

los furfurales se redujeron consistentemente en 88% o más;

el cloruro de hexilo y el éter de hexilo no se vieron aparentemente afectados por el encalado en este experimento.

10 Los resultados presentados en este ejemplo indican que el encalado es suficiente para reducir o eliminar algunos tipos de impurezas. Para esos tipos de impurezas que no se reducen por encalado (p.ej., cloruro de hexilo y éter de hexilo), una parte necesita someterse a tratamientos adicionales y/o reemplazarse periódicamente.

En resumen, el encalado opcionalmente en combinación con la carbonatación proporciona una estrategia viable para limitar la acumulación de una carga contaminante en un disolvente S1, tal como hexanol.

Ejemplo 11

15 *Influencias previstas del encalado sobre impurezas específicas en la carga contaminante*

Este ejemplo proyecta cómo la cantidad de impurezas específicas en la carga contaminante se pudiera reducir usando tratamientos según ejemplos de realizaciones de la invención como se ha descrito y/o ejemplificado anteriormente.

20 Los resultados hipotéticos presentados en la Tabla 13, muestran cómo una carga contaminante que incluye 4 impurezas con concentraciones medidas de disolvente real sin tratar se esperaría que se comportase si estuviera sometida a encalado con una suspensión del 10% de Ca(OH)₂ en una relación de disolvente/suspensión de 20:1.

25 Los resultados presentados dan por supuesto que: el formiato de hexilo está completamente hidrolizado; el acetato de hexilo está 50% hidrolizado y los furfurales se reducen en 88% como se demuestra en el Ejemplo 10. Los resultados presentados también dan por supuesto que los fenoles son 80% adsorbidos por la cal.

El formiato y los ésteres de acetato se convierten en disolvente regenerado y correspondientes sales de calcio por hidrólisis como se ha indicado.

30 Como se indica en las FIGS. 6 a y 6 b, la torta de calcio (680) se elimina después de la carbonatación en muchos ejemplos de realizaciones de la invención. La carbonatación transforma el hidróxido de calcio en carbonato de calcio. Los resultados presentados en la Tabla 13 para la torta de calcio dan por supuesto que esta transformación avanza hasta finalizar y que sustancialmente todo el calcio originalmente introducido como hidróxido de calcio está presente como carbonato de calcio. El peso molecular del carbonato de calcio es 100 mientras que el peso molecular del hidróxido de calcio es 74,1. Esto significa que como el grado de transformación por carbonatación es incompleto aumenta, el porcentaje de cal en la torta de calcio (en base al peso) disminuiría y los porcentajes de cada impureza específica en la torta aumentarían proporcionalmente a la diferencia en pesos moleculares.

35 Alternativa o adicionalmente, las sales de calcio solubles que no encuentran la manera de entrar en la torta de calcio han sido ignoradas para los fines de cálculo.

Tabla 13: influencia del encalado sobre las impurezas específicas en el disolvente

	DISOLVENTE	
	Hexanol	2-etil-hexanol

Impureza	Sin tratar	Disolvente tras encalado	Suspensión de cal retirada*	Torta de calcio	Sin tratar	Disolvente tras encalado	Suspensión de cal retirada*	Torta de calcio
Formiato de hexilo	0,06%	0%	No aplicable	No aplicable	0,02%	0%	No aplicable	No aplicable
Formiato de Ca	No aplicable	No aplicable	1,2%	3,8%	No aplicable	No aplicable	0,4%	1,1%
Acetato de hexilo	0,02%	0,01%	No aplicable	No aplicable	0,05%	0,025%	No aplicable	No aplicable
Acetato de Ca	No aplicable	No aplicable	0,2%	0,6%	No aplicable	No aplicable	0,5%	1,4%
Furfurales	0,4%	0,48%	7%	22,3%	0,5%	0,06%	8,8%	24,4%
Compuestos fenólicos	0,6%	0,12%	9,6%	30,43%	0,8%	0,16%	12,4%	35,6%
Cal	No aplicable	No aplicable	~10%	42,8%**	No aplicable	No aplicable	~10%	37,5%**

*da por supuesto que el disolvente se proporcionó sin contenido de agua. Si el disolvente porta agua, los valores pueden ser inferiores.

**da por supuesto una conversión completa del hidróxido de calcio a carbonato de calcio por carbonatación.

5 Los resultados hipotéticos presentados en este ejemplo son sólo ilustrativos y no sugieren que la carga contaminante incluiría sólo, o incluso principalmente, las cuatro impurezas específicas enumeradas. Alternativa o
adicionalmente, la expresión "impureza específica" no se refiere necesariamente a una sola entidad química. Por ejemplo los "furfurales" pueden incluir derivados de furfural que incluyen, pero no se limita a, hidroximetilfurfural. Alternativa o adicionalmente, los "compuestos fenólicos" pueden incluir un gran número de entidades químicas diferentes. Según diversos ejemplos de realizaciones de la invención, el perfil de impurezas específicas que
10 constituyen la carga contaminante puede variar dependiendo del sustrato específico **112** (FIG. 1) hidrolizado en el reactor **110**. Por ejemplo, la hidrólisis de virutas de madera de pino puede producir un perfil de impurezas diferente del de la hidrólisis de bagazo de azúcar de caña. Alternativa o adicionalmente, el perfil de impurezas específicas que constituyen la carga contaminante puede variar entre diferentes lotes de un mismo tipo de sustrato. Por ejemplo, la
15 composición de madera de pino puede variar según la región geográfica y/o altitud y/o condiciones de almacenamiento posterior a la cosecha y/o edad en el momento de la cosecha.

Ejemplo 12

Hidrólisis de cloruro de hexilo en diversas condiciones

20 Los resultados presentados en el Ejemplo 10 sugieren que el cloruro de hexilo no se eliminó en las condiciones de encalado empleadas en ese experimento. Con el fin de mejorar la capacidad de eliminar cloruro de hexilo del disolvente, se llevó a cabo una serie adicional de experimentos usando 10% de Ca(OH)₂; 10% de NaOH y 10% de KOH a un exceso en moles de 6:1 (con respecto a cloruro de hexilo) a diversas temperaturas. La hidrólisis del cloruro de hexilo produce HexOH, éter de dihexilo así como hexano. El hexeno no se midió en estos experimentos. Los resultados se resumen en las tablas 14 a 19, a continuación.

25 Las tablas 18 y 19 muestran que las condiciones de hidrólisis más eficaces entre las sometidas a ensayo fueron 10% de KOH a una temperatura de 129 grados centígrados o más, relación en moles de KOH/HexCl 6:1 y de HexCl:HexOH 50:50% en peso.

30 Estas condiciones produjeron 14% de HexCl, 84% de HexOH y 1,3% de diéter de hexilo después de 5 horas (Tabla 19) y 11,74% de HexCl, 86,13% de HexOH y 2,13% de diéter de hexilo después de 24 horas (Tabla 18). La presencia de grandes cantidades de producto de hidrólisis (50% de HexOH) no parecía interferir con el avance de la reacción.

Abreviaturas

HexCl=Cloruro de hexilo; HexOH=Hexanol; Hex₂O=éter de dihexilo

Tabla 14: Hidrólisis con 10% de Ca(OH)₂ a 125 grados centígrados

Composición inicial			Condiciones de reacción		Composición final			
HexCl	HexO	Relación en moles de Ca(OH) ₂ /HexCl	Temperatura del baño	Tiempo	HexCl	HexOH	Hex ₂ O	Hexeno
50%	0%	6:1	125-135°C	3 h	51,27%	48,53%	0,20%	n.a.
50%	0%	6:1	125-135°C	24 h	34,19%	64,18%	1,63%	n.a.

*El % de cloruro de hexilo, % de hexanol y % de éter de dihexilo es una relación de área entre HexCl a HexOH y éter de dihexilo.

n.a. = no analizado.

Tabla 15: Hidrólisis con 10% de Ca(OH)₂ a 98 grados centígrados

Composición inicial			Condiciones de reacción		Composición final			
HexC	HexO H	Relación en moles de Ca(OH) ₂ /HexCl	Temperatura del baño	Tiempo	HexCl	HexOH	Hex ₂ O	Hexeno
50%	50%	6:1	98-105°C	3 h	46,15%	53,79%	0,06%	n.a.
50%	50%	6:1	98-105°C	24 h	48,13%	51,62%	0,25%	n.a.

5 *El % de cloruro de hexilo, % de hexanol y % de éter de dihexilo es una relación de área entre HexCl a HexOH y éter de dihexilo.

n.a. = no analizado.

Tabla 16: Hidrólisis con 10% de Ca(OH)₂ a 126 grados centígrados

Composición inicial			Condiciones de reacción		Composición final			
HexCl	HexO H	Relación en moles de NaOH/HexCl	Temperatura del baño	Tiempo	HexCl	HexOH	Hex ₂ O	Hexeno
50%	50%	6:1	126-137°C	3 h	38,60%	60,77%	0,63%	n.a.
50%	50%	6:1	126-137°C	24 h	20,66%	77,15%	2,19%	n.a.

10 *El % de cloruro de hexilo, % de hexanol y % de éter de dihexilo es una relación de área entre HexCl a HexOH y éter de dihexilo.

n.a. = no analizado.

Tabla 17: Hidrólisis con 10% de NaOH a 95 grados centígrados

Composición inicial			Condiciones de reacción		Composición final			
HexCl	HexOH	Relación en moles de NaOH/HexCl	Temperatura del baño	Tiempo	HexCl	HexOH	Hex ₂ O	Hexeno
50%	0%	6:1	95-103°C	3 h	45,76%	54,15%	0,09%	n.a.
50%	0%	6:1	95-103°C	24 h	45,97%	53,69%	0,34%	n.a.

*El % de cloruro de hexilo, % de hexanol y % de éter de dihexilo es una relación de área entre HexCl a HexOH y éter de dihexilo.

15 n.a. = no analizado.

Tabla 18: Hidrólisis con 10% de KOH a 129 grados centígrados

Composición inicial			Condiciones de reacción		Composición final			
HexCl	HexOH	Relación moles en de KOH/HexCl	Temperatura del baño	Tiempo	HexCl	HexOH	Hex ₂ O	Hexeno
50%	50%	6:1	129-133°C	2 h	39,29%	60,35%	0,36%	n.a.
50%	50%	6:1	129-133°C	3 h	38,01%	61,58%	0,41%	n.a.
50%	50%	6:1	129-133°C	24 h	11,74%	86,13%	2,13%	n.a.

*El % de cloruro de hexilo, % de hexanol y % de éter de dihexilo es una relación de área entre HexCl a HexOH y éter de dihexilo.

n.a. = no analizado.

Tabla 19: Hidrólisis con con 10% de KOH a 130 grados centígrados

Composición inicial			Condiciones de reacción		Composición final			
HexCl	HexOH	Relación moles en de KOH/HexCl	Temperatura del baño	Tiempo	HexCl	HexOH	Hex ₂ O	Hexeno
50%	50%	6:1	130-135°C	1,5 h	35,04%	64,71%	0,25%	n.a.
50%	50%	6:1	130-135°C	4 h	19,50%	79,59%	0,91%	n.a.
50%	50%	6:1	130-135°C	5 h	14,45%	84,30%	1,25%	n.a.

5 *El % de cloruro de hexilo, % de hexanol y % de éter de dihexilo es una relación de área entre HexCl a HexOH y éter de dihexilo.

n.a. = no analizado.

Ejemplo 13

10

Influencia de etanol sobre la hidrólisis de cloruro de hexilo en diversas condiciones

Con el fin de examinar la posibilidad de que la presencia de etanol pudiera mejorar la cinética de la hidrólisis a menores temperaturas, se llevaron a cabo dos experimentos de hidrólisis adicionales usando KOH en el Ejemplo 12 en el que una parte (10% o 50%) del hexanol se sustituyó por etanol y se disminuyó la temperatura. Los resultados presentados en la tablas 20 y 21 muestran que la adición de etanol no tuvo un impacto significativo sobre la hidrólisis a temperaturas inferiores a 100°C (comparar con las tablas 15 y 17).

15

Tabla 20: Hidrólisis con 10% de KOH a 88 grados centígrados con 10% de etanol del hexanol

Composición inicial			Condiciones de reacción		Composición final			
HexCl	HexOH	Relación en moles de KOH/HexCl	Temperatura del baño	Tiempo	HexCl	HexOH	Hex ₂ O	Hexeno
52,50%	47,50%	6:1	88-95°C	2 h	51,00%	48,95%	0,05%	n.a.
52,49%	47,51%	6:1	88-95°C	4 h	49,56%	50,38%	0,07%	n.a.
52,50%	47,50%	6:1	88-95°C	24 h	46,46%	53,39%	0,16%	n.a.

*El % de cloruro de hexilo, % de hexanol y % de éter de dihexilo es una relación de área entre HexCl a HexOH y éter de dihexilo.

20 n.a. = no analizado.

Tabla 21: Hidrólisis con 10% de KOH a 91 grados centígrados con 50% de etanol del hexanol

Composición inicial			Condiciones de reacción		Composición final			
HexCl	HexOH	Relación en moles de KOH/HexCl	Temperatura del baño	Tiempo	HexCl	HexOH	Hex ₂ O	Hexe-no
65,44%	34,56%	6:1	91-93°C	3 h	64,47%	35,48%	0,05%	n.a.
66,34%	33,66%	6:1	91-93°C	6 h	61,69%	38,23%	0,08%	n.a.
66,00%	34,00%	6:1	91-93°C	24 h	57,96%	41,92%	0,12%	n.a.

*El % de cloruro de hexilo, % de hexanol y % de éter de dihexilo es una relación de área entre HexCl a HexOH y éter de dihexilo.

n.a. = no analizado.

- 5 Los resultados presentados en los ejemplos 12 y 13 muestran que es posible hidrolizar cloruro de hexilo en condiciones lo suficientemente fuertes de temperatura y alcalinidad.

10

15

20

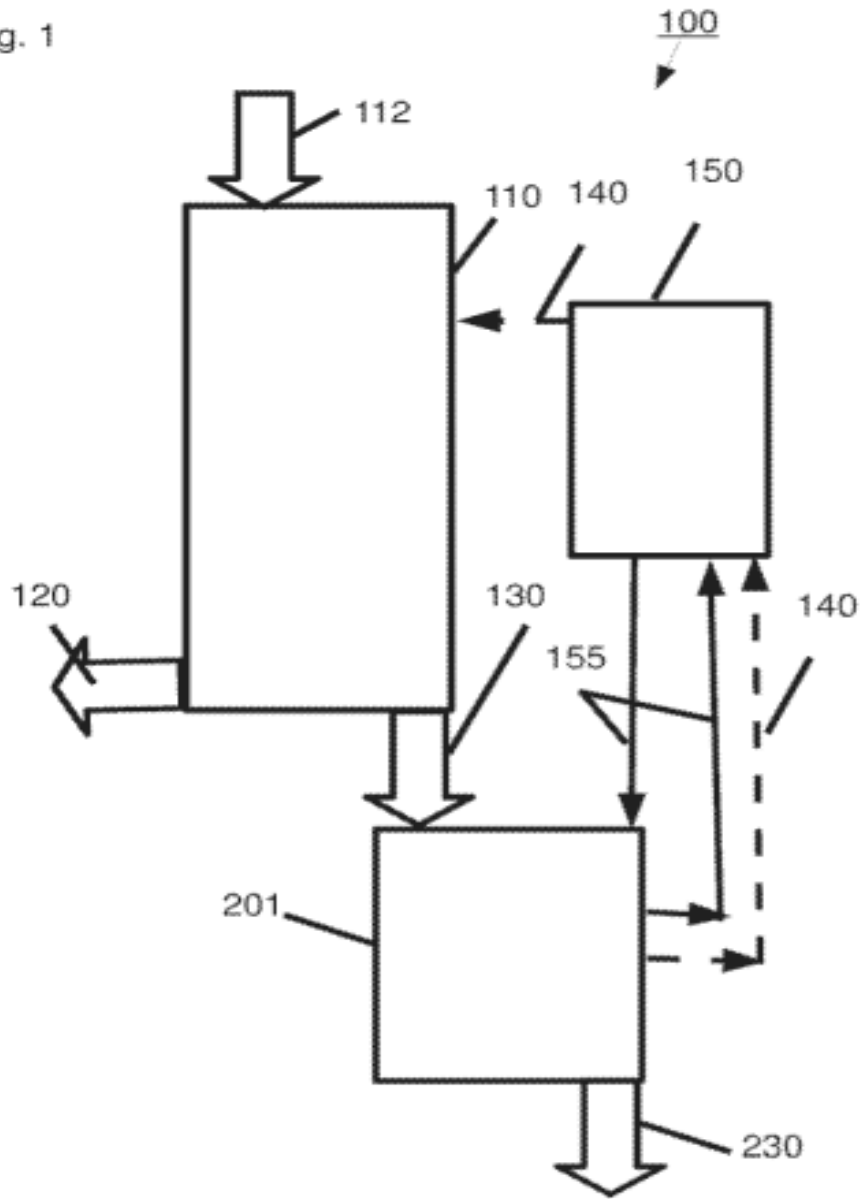
25

30

REIVINDICACIONES

1. A método que comprende:
- 5 (a) poner en contacto cal con un extracto que comprende un disolvente S1 que porta una carga contaminante, para formar un extracto tratado con cal; y
- (b) reducir dicha carga contaminante mediante la retirada de sólidos;
- 10 en donde dicho disolvente S1 es un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, cetonas y aldehídos que tienen al menos 5 átomos de carbono, y en donde además dicha carga contaminante comprende una o más impurezas seleccionadas del grupo que consiste en ácidos minerales, ácidos orgánicos, complejos de cloruro aniónico de metales pesados, cloruros de alquilo, acetatos de alquilo, compuestos fenólicos, aldehídos, furfural, hidroximetilfurfural, aceites de sebo, extractivos de madera y productos de su reacción.
2. El método según la reivindicación 1, que comprende lavar con agua dicho extracto tratado con cal.
- 15 3. El método según la reivindicación 1, en donde dicho disolvente S1 es n-hexanol.
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha carga contaminante se reduce en más de 20%.
- 20 5. El método según la reivindicación 1, en donde el pH aparente del extracto tratado con cal es de al menos 6,5.
6. Un aparato que comprende:
- 25 (a) un módulo de descontaminación adaptado para poner en contacto la cal con un extracto que comprende un disolvente S1 que porta una carga contaminante para producir un extracto encalado;
- (b) un mecanismo de retirada de sólidos adaptado para retirar sólidos de dicho extracto encalado;
- (c) un mecanismo acidulante adaptado para acidificar dicho extracto encalado; y
- (d) un mecanismo de lavado adaptado para lavar dicho extracto acidulado;
- 30 en donde dicho disolvente S1 es un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, cetonas y aldehídos que tienen al menos 5 átomos de carbono, y en donde además dicha carga contaminante comprende una o más impurezas seleccionadas del grupo que consiste en ácidos minerales, ácidos orgánicos, complejos de cloruro aniónico de metales pesados, cloruros de alquilo, acetatos de alquilo, compuestos fenólicos, aldehídos, furfural, hidroximetilfurfural, aceite de sebo, extractivos de madera y productos de su reacción.

Fig. 1



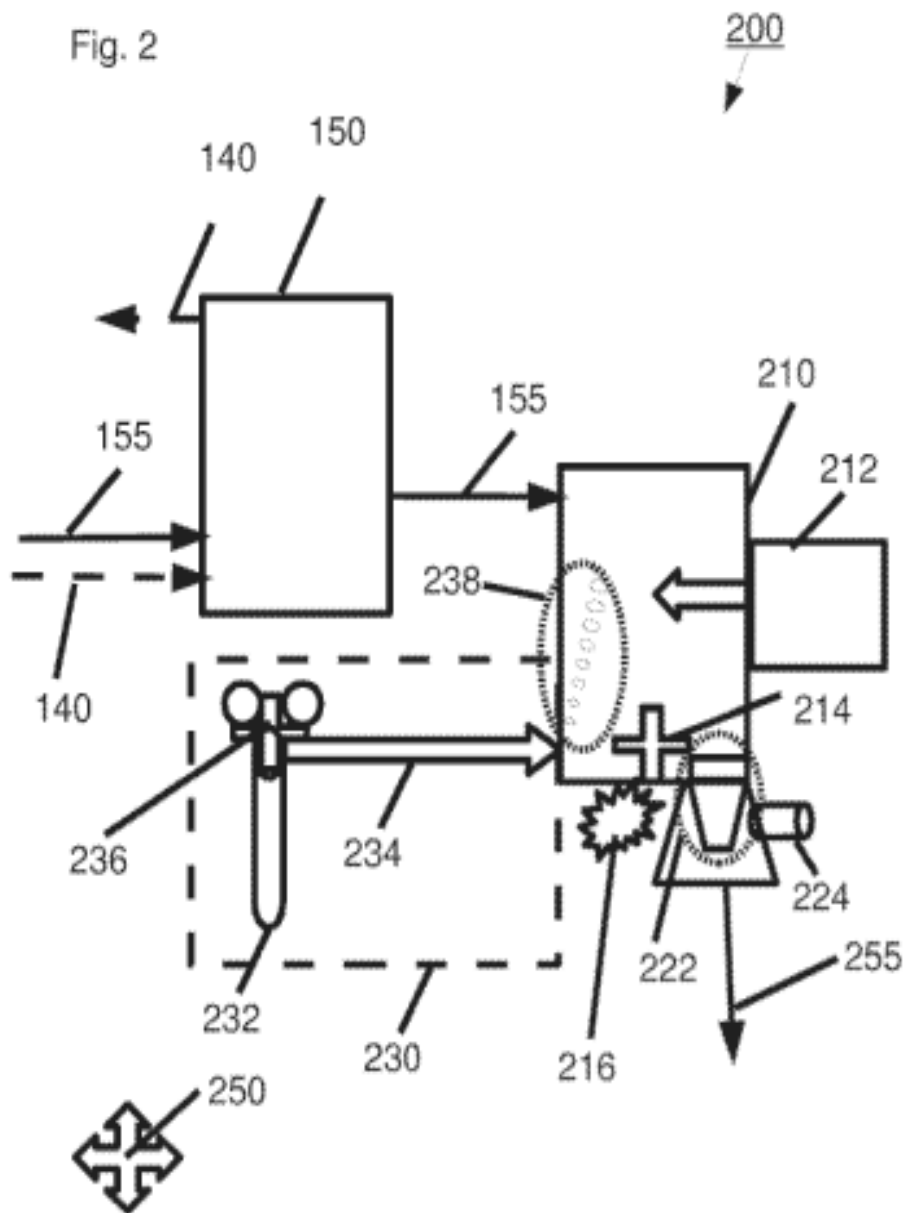
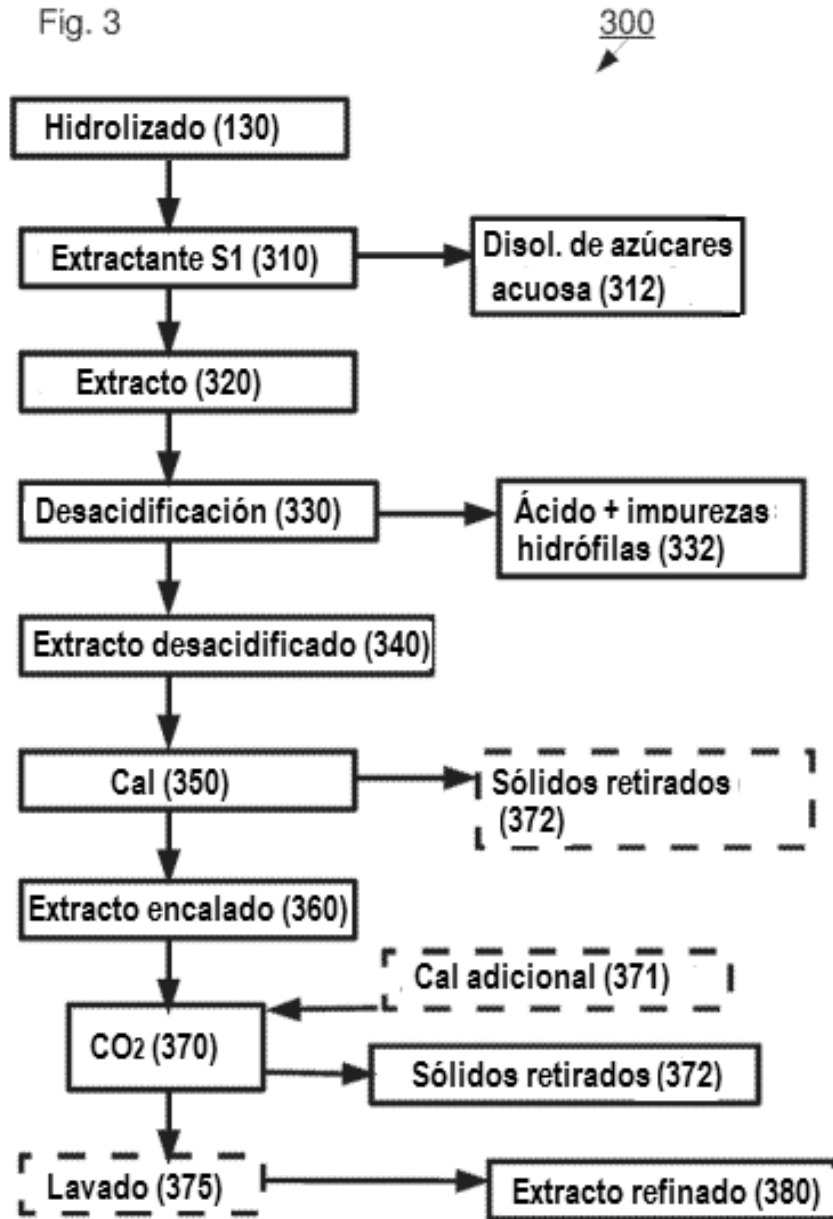


Fig. 3



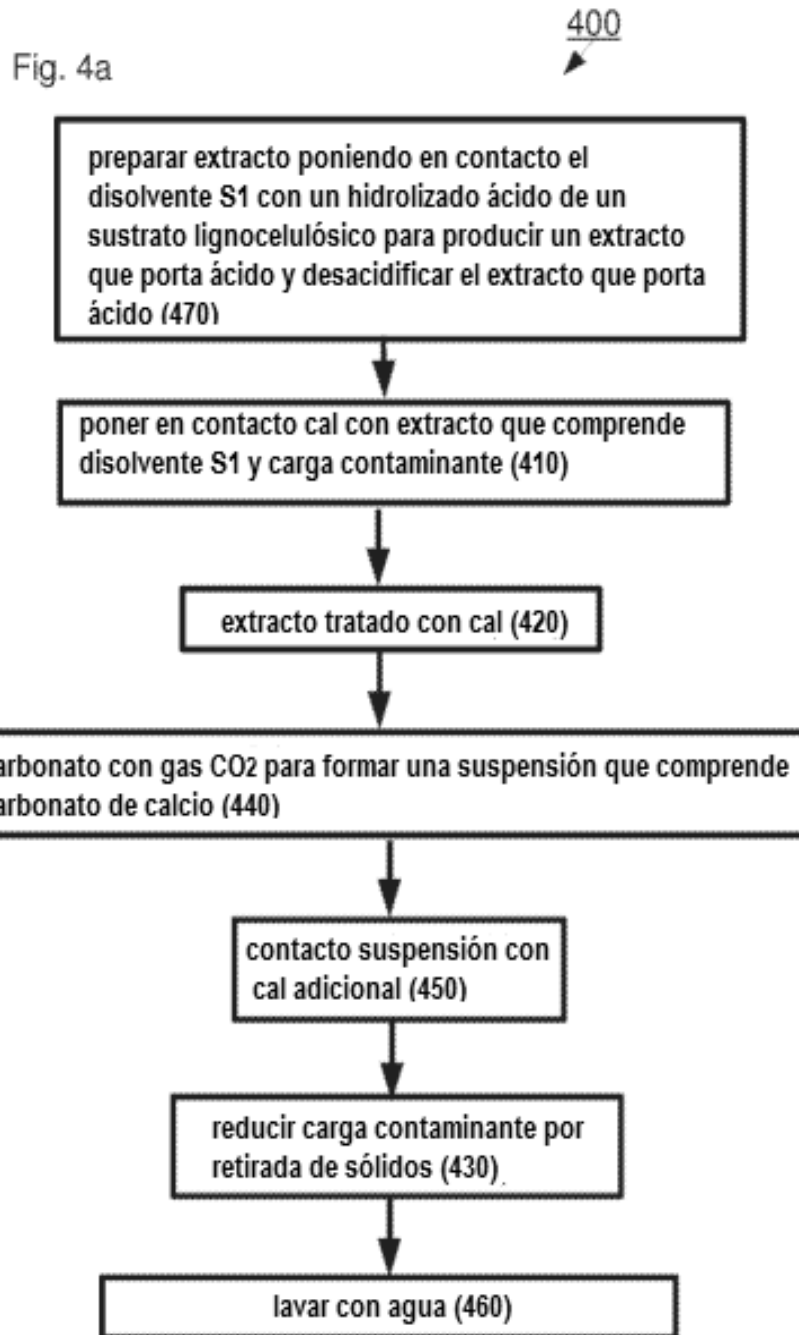
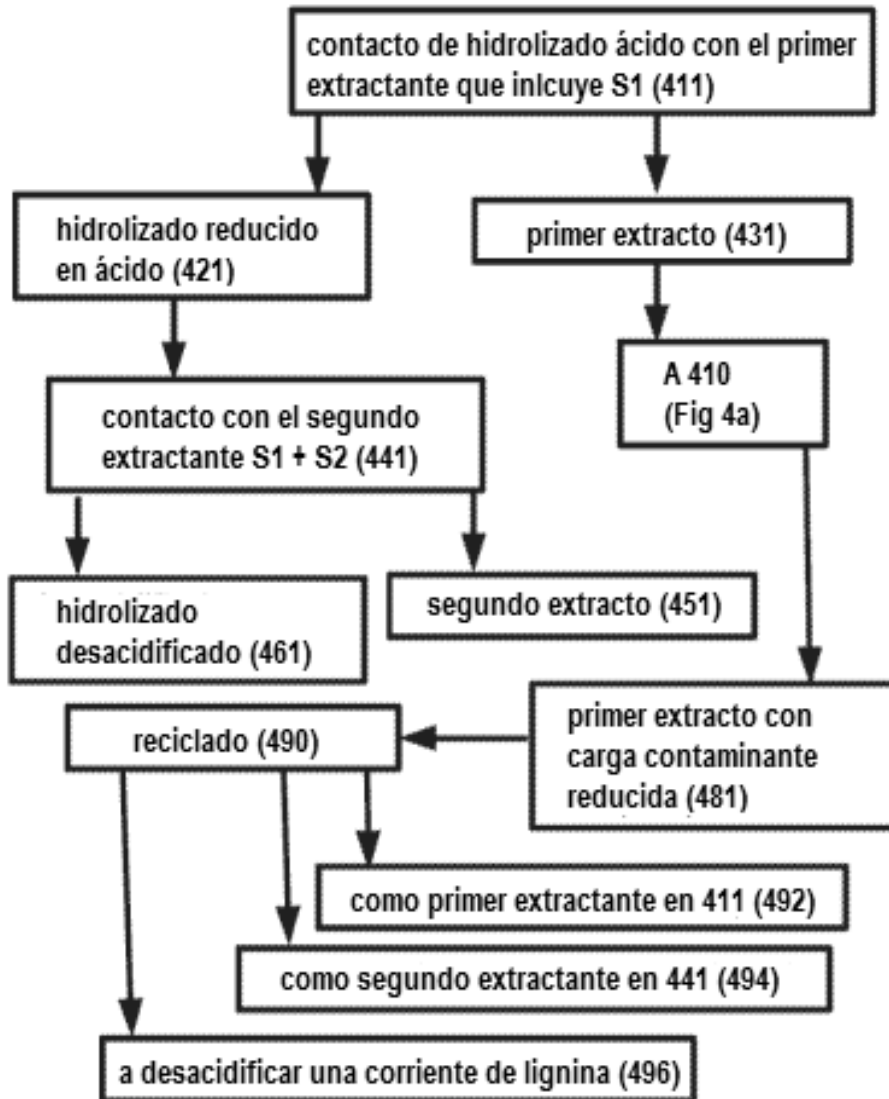


Fig. 4b

401
↙



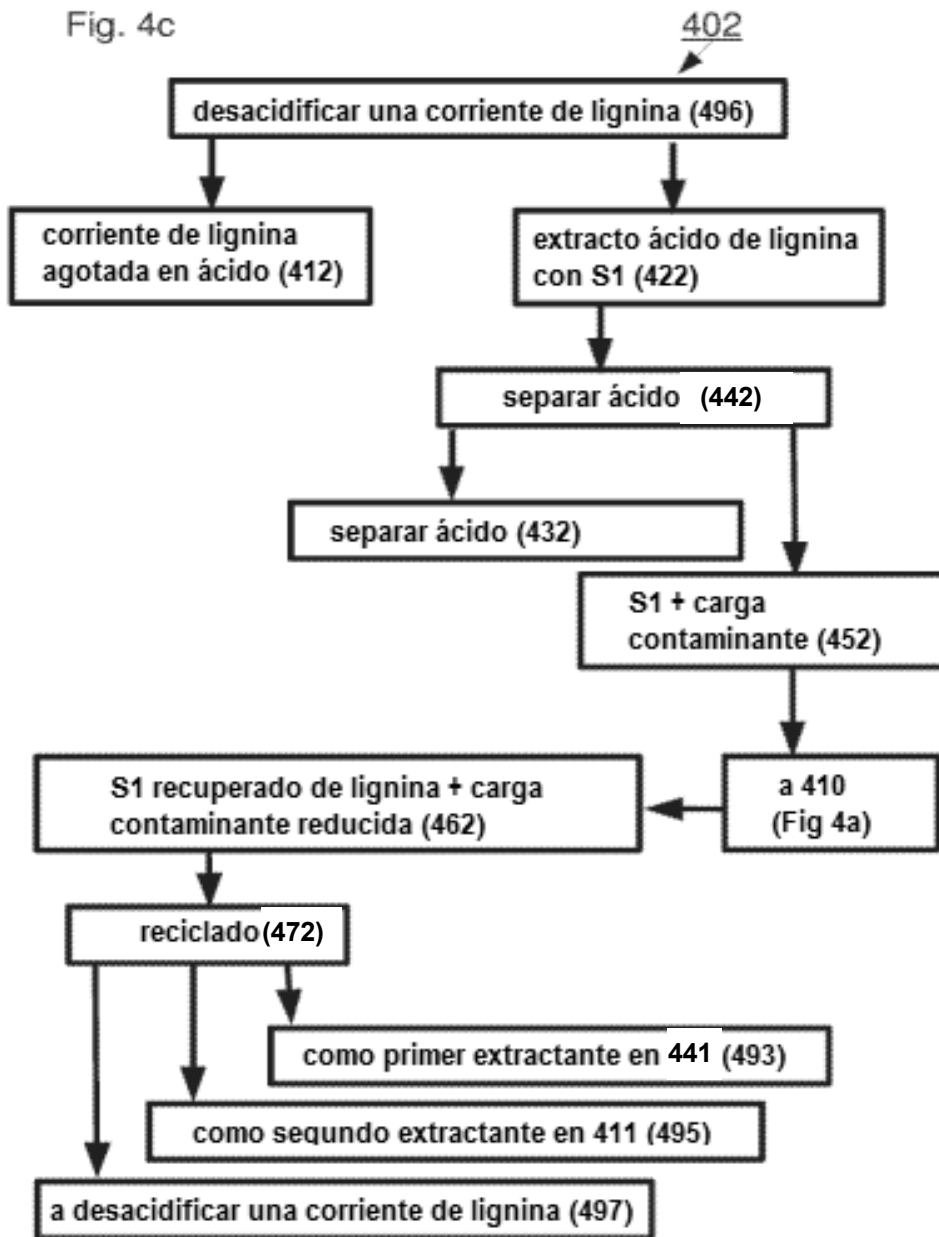
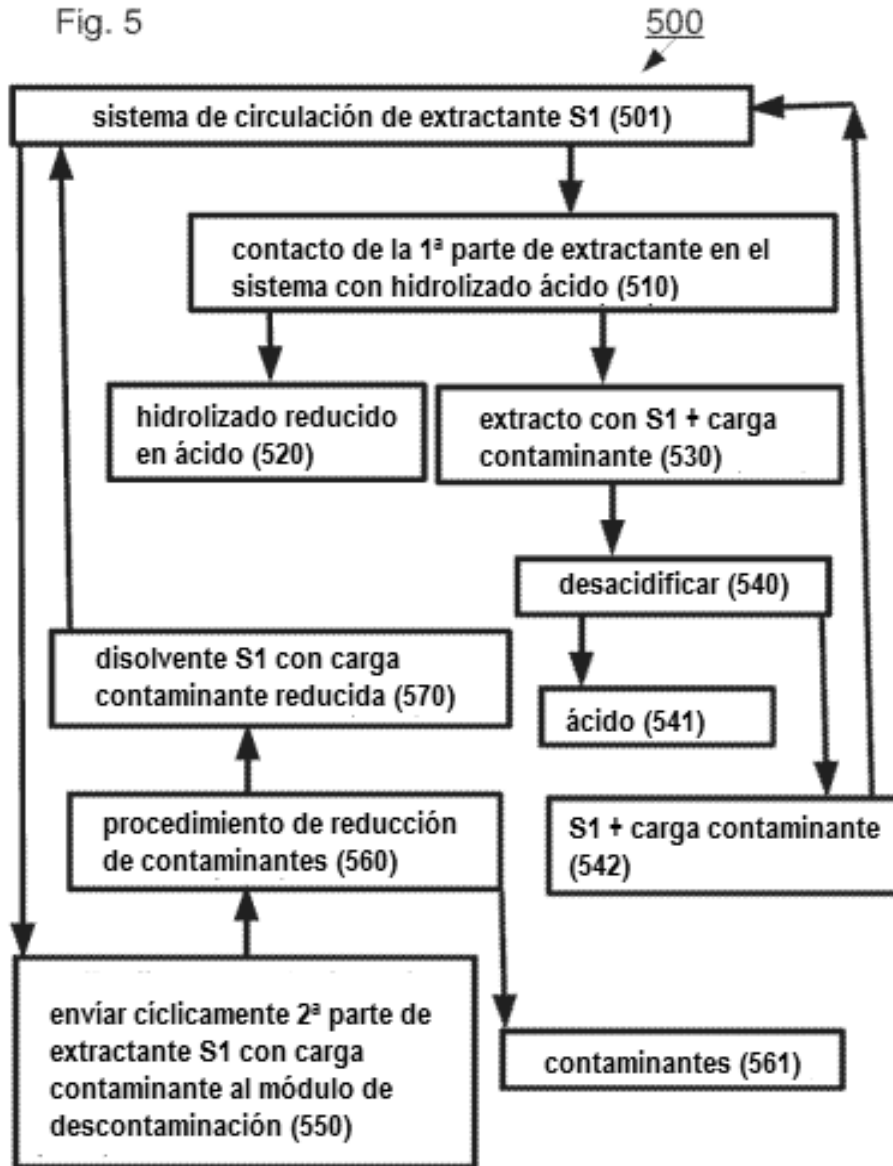
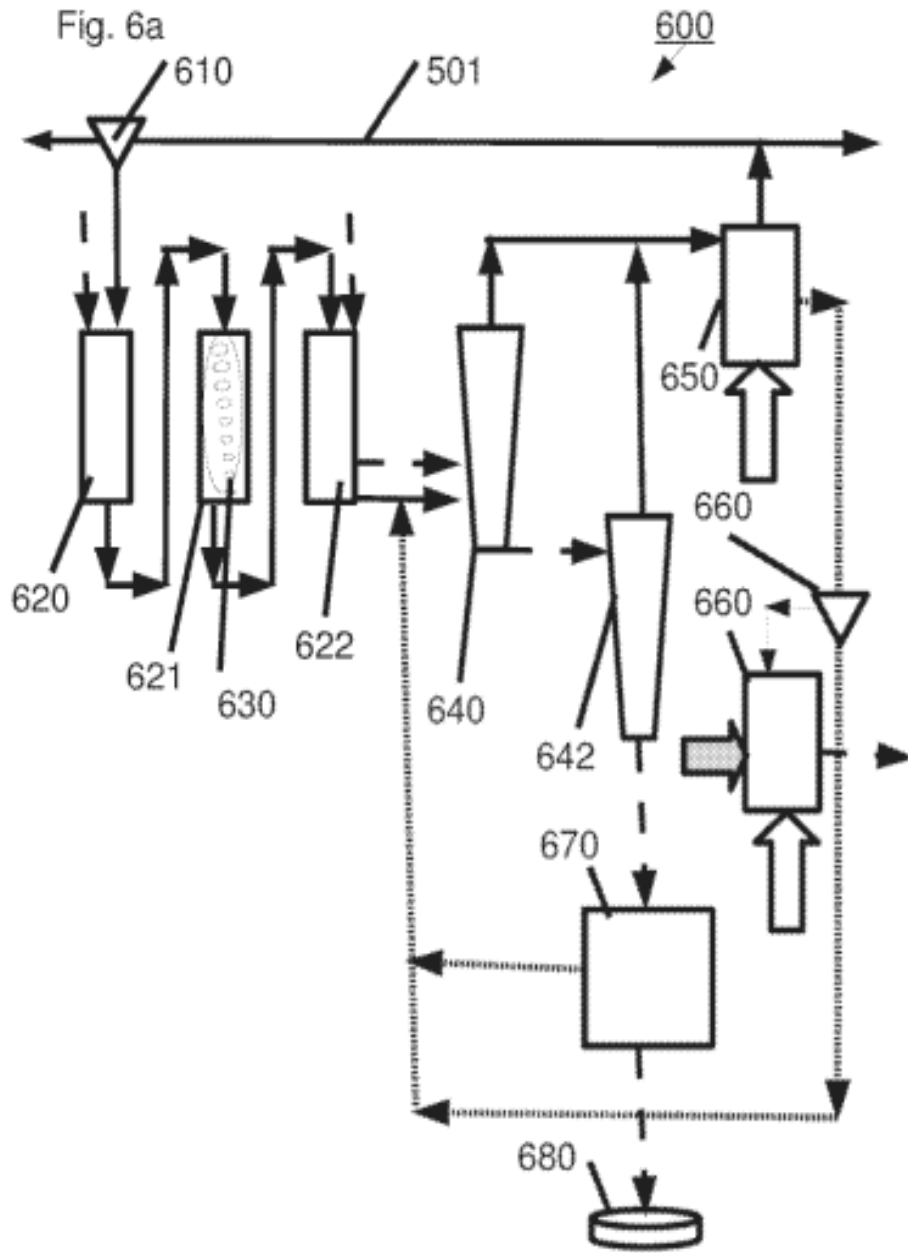


Fig. 5





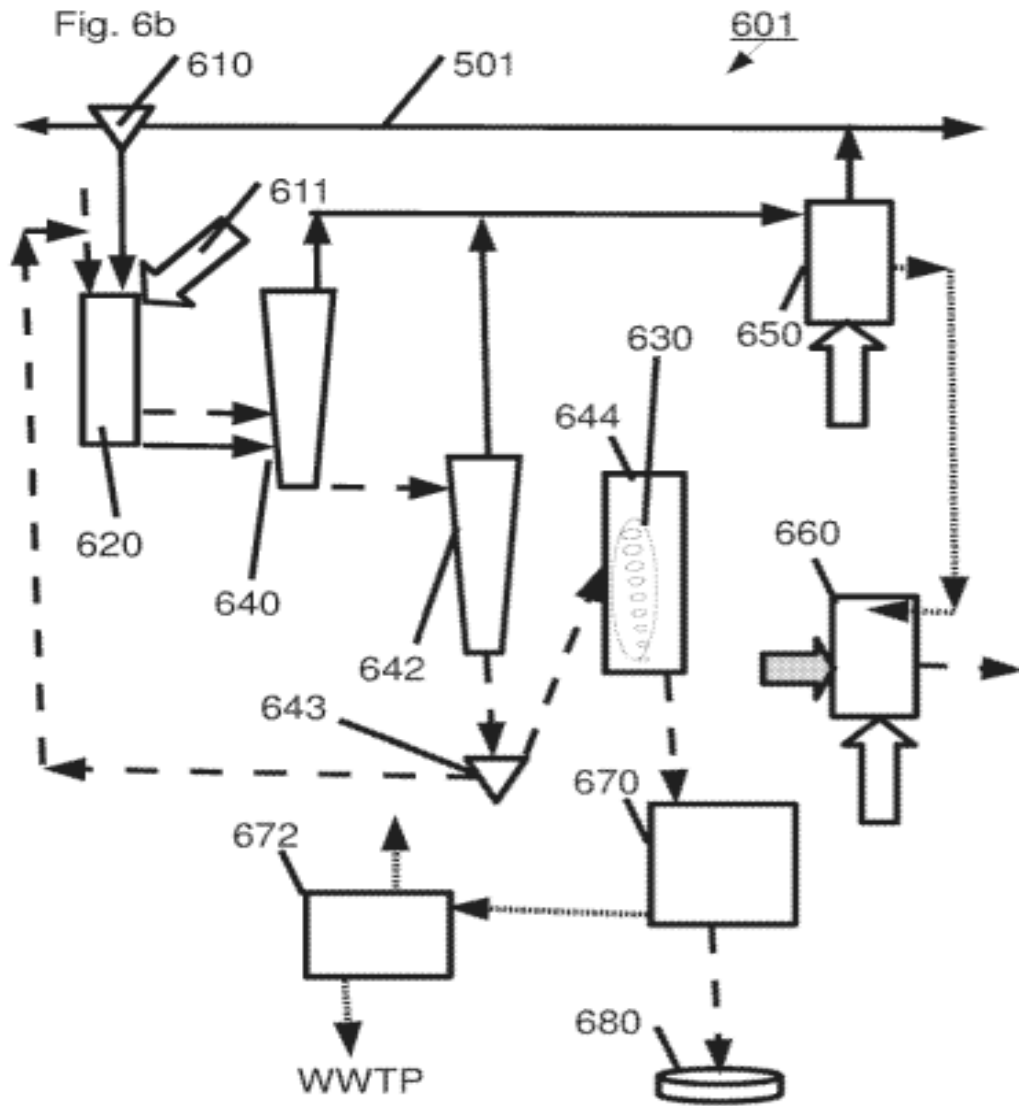


Fig. 7

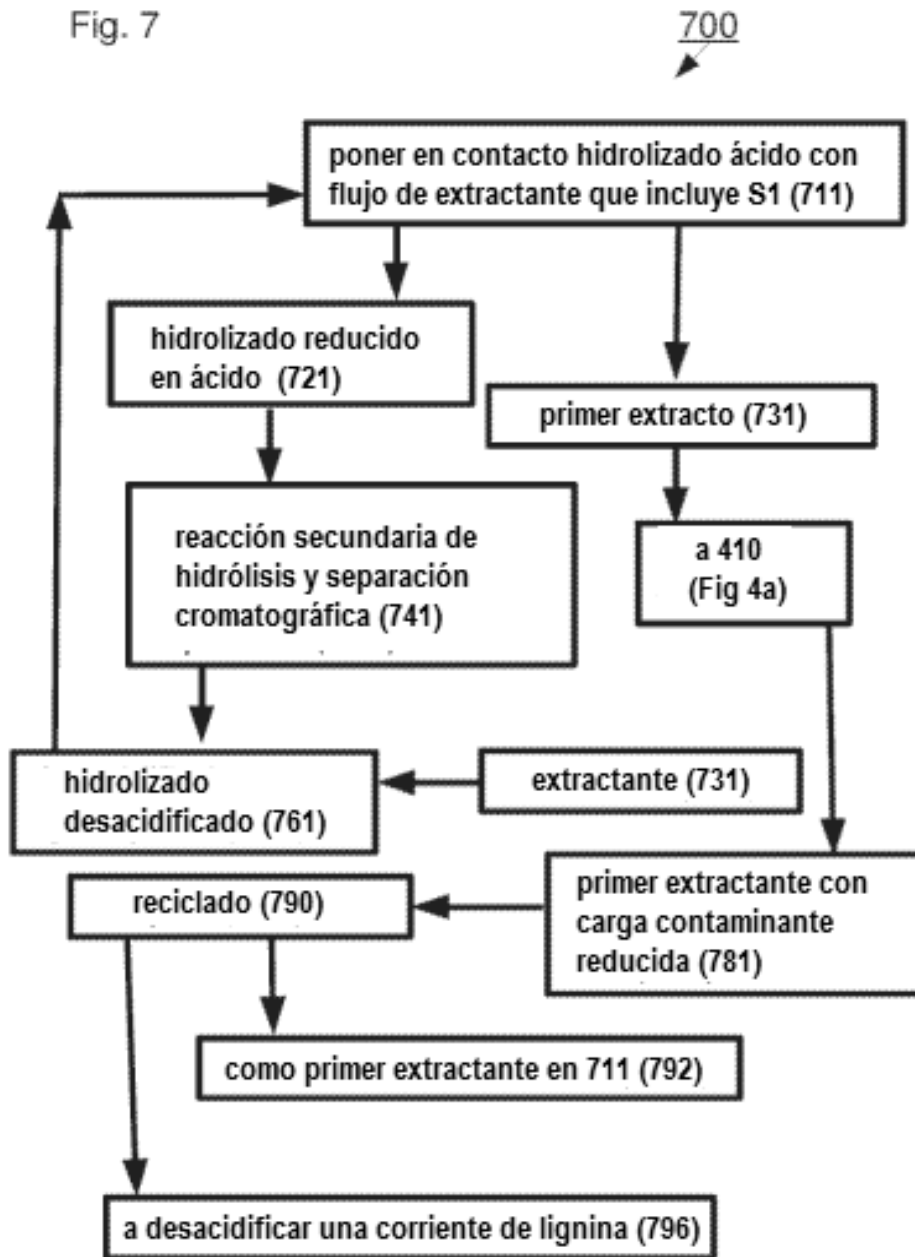


Fig. 8a

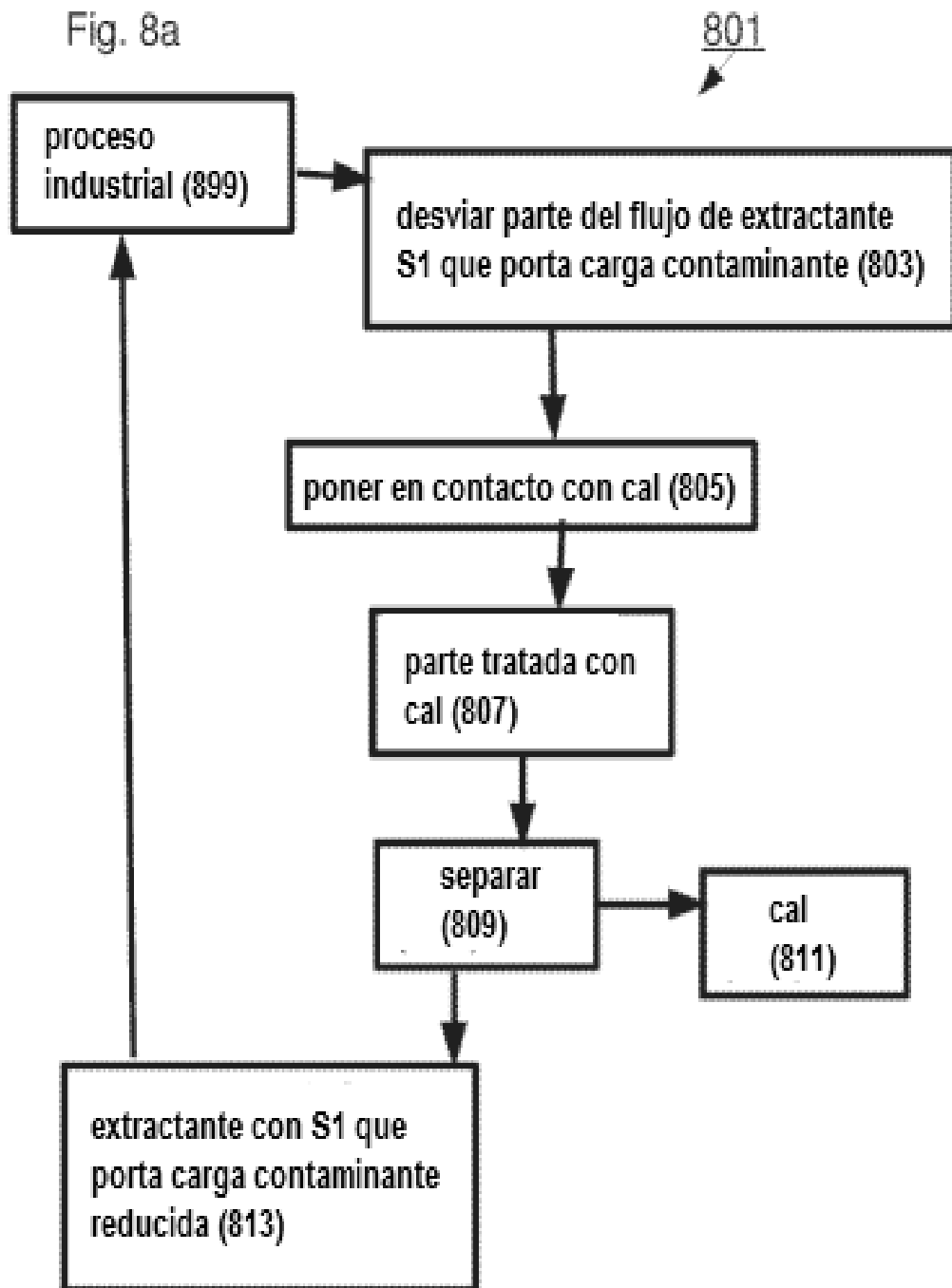


Fig. 8b

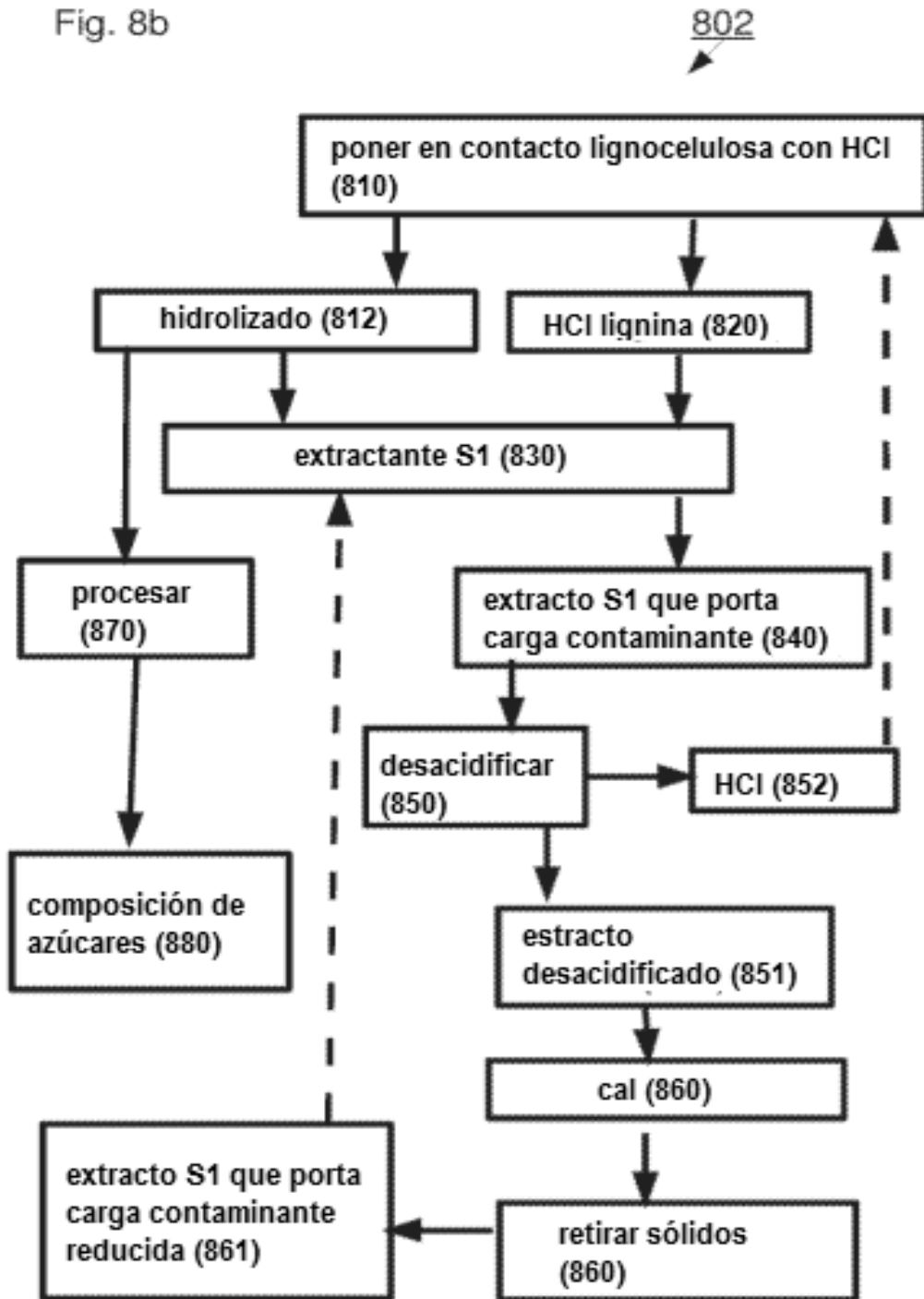


Fig. 8c

