

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 107**

51 Int. Cl.:

C10L 1/02 (2006.01)

C07G 1/00 (2011.01)

C08H 7/00 (2011.01)

C12P 7/64 (2006.01)

D21C 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2015** **PCT/SE2015/050969**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2017** **WO17048163**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2015** **E 15904211 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020** **EP 3350289**

54 Título: **Un proceso continuo de producción de aceite biológico a partir de licor negro usado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2020

73 Titular/es:

SCA FOREST PRODUCTS AB (100.0%)
851 88 Sundsvall, SE

72 Inventor/es:

KUGGE, CHRISTIAN;
HULTGREN, ANDERS y
FRÖJDHOLM, HAMPUS

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 796 107 T3

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

DESCRIPCIÓN

Un proceso continuo de producción de aceite biológico a partir de licor negro usado

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso de producción de aceite biológico a partir de licor negro.

Antecedentes de la técnica

10 Existe el deseo de recuperar la lignina y los productos químicos del licor negro usado, y se conocen métodos para eso en la técnica. El documento WO2014/193289 describe un método en el que la lignina se precipita del licor negro por medio de un tratamiento con ácido.

15 La lignina se puede convertir en aceite biológico. El documento WO80/01490 describe un método de procesamiento del licor negro calentándolo en un reactor con monóxido de carbono e/o hidrógeno a presión, lo que resulta en la conversión de los componentes orgánicos del licor negro en un líquido o aceite insoluble en agua que puede separarse de la fase acuosa.

20 Sumario de la invención

Existe la necesidad de métodos mejorados para recuperar la lignina del licor negro y para la producción de aceite biológico. El presente proceso tiene por objetivo proporcionar una manera eficaz de procesar el licor negro para obtener aceite biológico.

25 La presente invención se refiere a un proceso para producir de manera continua aceite biológico que comprende las etapas de

- 30 a) formar una composición de licor negro en un tanque de mezcla (MT, *Mixing Tank*) mediante la mezcla de
- licor negro de Kraft,
 - agente acidificante (AA1), en una cantidad suficiente para ajustar la concentración de iones hidróxido del licor negro a 1-40 g/l, preferentemente, 5-15 g/l basándose en el volumen de licor negro;
- 35 b) introducir la composición de licor negro en un reactor (R), aplicando una presión de 500-15.000 kPa (5-150 bar) de H₂ o H₂/CO y una relación de flujo de hidrógeno/composición de licor negro de 50-3.000 l/l, preferentemente, de 100-600 l/l, y hacer reaccionar la composición de licor negro
- a 220-350 °C durante 10-120 minutos, preferentemente, 30-60 minutos en ausencia de un catalizador sólido;
 - 40 o
 - a 180-240 °C durante 10-120 minutos, preferentemente, 30-60 minutos, en presencia de un catalizador sólido, provocando de este modo la despolimerización de la lignina en la composición de licor negro;
- 45 c) enfriar la composición a una temperatura por debajo del punto de ebullición de un disolvente que se añadirá en una etapa posterior;
- d) acidificar la composición añadiendo uno o más agentes acidificantes (AA2) hasta alcanzar un pH de 4-5;
- e) añadir un disolvente (S) a la composición, para extraer aceite de la composición;
- f) separar la composición mediante separación de fases en una primera etapa de separación (S1) en
- 50 - una fase oleosa (A) que comprende disolvente, aceite y ácidos orgánicos,
 - una primera fase acuosa (B) que comprende agua, sales y sólidos de lignina no despolimerizada,
 - una segunda fase acuosa (C1) que comprende agua y sales;
- g) filtrar (F2) la primera fase (A) para eliminar cualquier partícula;
- 55 h) desalar la primera fase (A) filtrada
- i) lavándola mediante la adición de agua y separando mediante la separación de fases en una segunda etapa de separación (S2) en
- 60 - una fase oleosa (D) que comprende disolvente,
 - una tercera fase acuosa (C2) que comprende sales; o
- ii) añadiendo material adsorbente y/o absorbente o material de intercambio iónico, o combinaciones de los mismos;
- 65 i) evaporar (E2) el disolvente comprendido en la fase oleosa (D), obteniéndose así un aceite biológico;

j) reciclar el disolvente evaporado de la etapa i) a la etapa e).

El agua de una o más de la primera fase acuosa (B), la segunda fase acuosa (C1) o la tercera fase acuosa (C2) se añade preferentemente en la etapa a), diluyendo el volumen de licor negro en un 25-100 % basado en el volumen inicial de licor negro, teniendo dicha agua una concentración de sal del 5-30 % en peso basado en el peso del agua. La sal se añade preferentemente tras la reacción de la etapa b), en forma de sal en partículas, preferentemente, sulfato de sodio y/o cenizas de filtro eléctrico, o en forma de agua de una o más de la primera fase acuosa (B), la segunda fase acuosa (C1) y la tercera fase acuosa (C2), teniendo dicho agua una concentración de sal del 5-30 % en peso basado en el peso del agua. El disolvente añadido en la etapa e) preferentemente es no miscible con agua, y tiene una densidad inferior a la de la primera y la segunda fase acuosa (B, C1), y es preferentemente un disolvente polar, más preferentemente, uno cualquiera de entre acetato de etilo, metil isobutil cetona (MIBK), metil-tetrahidrofurano y alcohol bencílico, o combinaciones de los mismos. Además, el disolvente (S) añadido en la etapa e) tiene preferentemente una temperatura de 20-50 °C, y se añade en la etapa e) en exceso a la masa de aceite biológico contenido en la composición.

El agente acidificante (AA1) añadido en la etapa a) y el agente acidificante (AA2) añadido en la etapa d), respectivamente, son preferentemente uno cualquiera de entre CO₂, H₂S, SO₂, ácido sulfúrico o el agua del proceso ácido con pH 1-3, o combinaciones de los mismos, y el agente acidificante (AA2) añadido en la etapa d) se añade preferentemente sucesivamente durante un período de tiempo de 45-60 minutos.

Asimismo, un inactivador de iones carbonio y/o arenio y/o un lubricante, y/o un inactivador de radicales, y/o un agente de transferencia de átomos de oxígeno (OTA, *Oxygen atom Transfer Agent*), o combinaciones de los mismos, se puede añadir ventajosamente a la composición de licor negro en la etapa a), donde

- dicho inactivador de iones carbonio y/o arenio es preferentemente uno cualquiera de entre fenol, 2-naptol, catecol, metil-catecol, timol, anisol, guayacol, cresol, tolueno, *o*-, *m*-, *p*-xileno y *p*-cimeno, o combinaciones de los mismos;
- dicho lubricante es preferentemente uno cualquiera de entre tolueno, *o*-, *m*-, *p*-xileno, *p*-cimeno, gasolina y diésel, o combinaciones de los mismos;
- dicho inactivador de radicales, preferentemente, es uno cualquiera de entre estilbenoides, tales como piceatanol, metil-piceatanol y resveratrol, o combinaciones de los mismos; y
- dicho agente de transferencia de átomos de oxígeno (OTA) es preferentemente uno cualquiera de entre antraquinona, taninos derivados de flavonas, taninos con unidades flavonoides que contienen un átomo de carbono carbonílico, menadiona y quercetina, o combinaciones de los mismos.

El polvo de lignina se puede añadir ventajosamente a la composición de licor negro en la etapa a), preferentemente, en una cantidad del 40-200 % en peso del contenido de lignina del licor negro, más preferentemente, en una cantidad del 50-100 % en peso. La etapa f) de separación de fases se inicia preferentemente mediante agitación a 1-10 rpm, preferentemente, a 4-5 rpm durante 5-30 segundos, y se deja que continúe sin agitación durante 15-30 minutos, o se realiza con agitación continua a 1-10 rpm, preferentemente, a 4-5 rpm. Una o más de la primera fase acuosa (B), la segunda fase acuosa (C1) y la tercera fase acuosa (C2) se pueden llevar ventajosamente a una etapa de evaporación (E1), en la que se evapora cualquier disolvente comprendido en el agua, y se devuelven a la etapa e). El aceite biológico, tras la etapa i), tiene preferentemente un contenido de sal de 0-10 ppm.

La primera fase acuosa (B) que comprende agua, sales y sólidos de lignina no despolimerizada se filtra preferentemente (F3) para separar la lignina no despolimerizada del agua, y se seca la lignina no despolimerizada separada, obteniéndose polvo de lignina. El aceite biológico, tras la etapa i), se somete preferentemente a destilación o destilación reactiva, mediante lo que los monómeros aromáticos contenidos en el aceite biológico se separan y se devuelven al proceso y se añaden a la composición de licor negro en la etapa a) como un inactivador de iones carbonio o arenio.

El agua de la tercera fase acuosa (C2) que se separa de la segunda etapa de separación (S2) se puede someter ventajosamente a un lavado prolongado con agua, que comprende añadir Na₂SO₄ o cenizas de filtro eléctrico al agua de la tercera fase acuosa (C2) en una cantidad suficiente para dar una solución saturada; separar la solución saturada mediante separación de fases en una fase de disolvente (S) y una fase acuosa saturada de sal (Cs); separar la fase de disolvente mediante destilación (DT2), de modo que el disolvente y los ácidos orgánicos (OA) y los monómeros aromáticos (AM) se separen entre sí; y separar el Na₂SO₄ o la ceniza del filtro eléctrico de la fase acuosa saturada de sal (Cs) mediante filtración (F4).

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una vista esquemática del proceso de producción de aceite biológico; La Figura 2 muestra una vista esquemática de un proceso de recuperación de monómeros aromáticos y ácidos orgánicos del agua separada de una etapa de lavado con agua en el proceso de la Fig. 1 y que, opcionalmente, puede integrarse en el proceso.

Descripción detallada

La presente invención se refiere a un proceso para producir de manera continua aceite biológico a partir de licor negro de Kraft. El proceso comprende las etapas de formar una composición de licor negro, sometiendo la composición de licor negro a una reacción de despolimerización en un reactor. Después de la reacción, se somete la composición resultante a enfriamiento y a la adición opcional de sal y/o agua que contiene sal. A continuación, se añade agente acidificante, seguido de la adición de un disolvente. La composición resultante se separa después en tres fases, mediante lo que el aceite está contenido en una fase de disolvente (A) y el agua se separa en dos fases de agua que contienen sal (B) y (C1), donde (B) es una fase de suspensión que comprende agua, sales y lignina precipitada no despolimerizada, y (C1) comprende sales acuosas. La fase que contiene aceite biológico (A) separada se somete a filtración y desalación, y el disolvente comprendido en la fase oleosa se evapora, obteniéndose un aceite biológico. El disolvente evaporado se recicla al proceso. El etapa de desalación se puede realizar mediante lavado con agua y separación en una segunda etapa de separación en una fase que contiene aceite (D) y una fase que contiene agua (C2), o mediante la adición de adsorbente, absorbente o material de intercambio iónico. A continuación, se describirá con más detalle cada etapa.

El proceso se integra preferentemente con un proceso de reducción a pasta Kraft, mediante el que los efluentes y subproductos de la producción de aceite biológico se pueden reciclar al proceso de reducción a pasta Kraft según se desee. El aceite biológico obtenido mediante el presente proceso puede usarse en muchas aplicaciones diferentes, ya sea directamente, o con más modificaciones o refinados. Por ejemplo, el aceite biológico producido puede ser procesado o mejorado en un proceso de hidrotratamiento (hidrodesoxigenación e hidrodesulfuración - HDO y HDS, respectivamente), obteniéndose hidrocarburos puros que pueden fraccionarse en biocombustibles, tales como gasolina renovable, queroseno (combustible para aviones) y diésel. Se puede usar cualquier estructura cíclica (C₃₀-C₅₀) saturada, parcialmente saturada o insaturada, ramificada, como parte de la formulación del lubricante.

El aceite biológico también puede servir como materia prima para las refinerías o para el mercado de productos químicos no combustibles. El aceite biológico puede ser, por ejemplo, materia prima para distintas industrias de materiales con demanda de polioles con alta funcionalidad, es decir, compuestos o componentes aromáticos con muchos grupos OH, en aplicaciones tales como adhesivos, recubrimientos, tintas, lubricantes, colorantes, cauchos, plásticos, hidrogeles, poliuretanos, resinas epoxi, resinas a base de furanos/aceites biológicos, espumas y materiales compuestos a base de furanos/aceites biológicos, materiales compuestos de madera y plástico, impregnación de madera. Como alternativa, el aceite puede funcionar como aglutinante, aislante, endurecedor o reticulante en diferentes aplicaciones. Cualquier fracción de dímero aromático tiene el potencial de usarse como plastificante reemplazando, por ejemplo, bisfenol A. Se puede crear un copolímero soluble en agua a pH neutro mediante la copolimerización con ácido acrílico con aplicaciones tales como agente de resistencia en húmedo para la fabricación de papel y cartón o como parte de una formulación de barrera contra la humedad. El aceite biológico también puede ser de interés para la industria del acero, ya que el tratamiento superficial con aceite biológico del acero puede evitar la oxidación. También puede servir como laca para muchos otros materiales.

El aceite biológico puede ser una materia prima para cualquier método de hilado de fibras de carbono fuertes, ya que el aceite biológico está esencialmente exento de compuestos inorgánicos. Un proceso de hilado u otro proceso de fabricación de nanopartículas o perlas puede reemplazar total o parcialmente a las nanopartículas de plata antimicrobianas en distintas aplicaciones, sin excluir un proceso en el que el aceite biológico y la plata se procesen conjuntamente creando estructuras de núcleo/cubierta.

FORMACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LICOR NEGRO

En el presente proceso, se forma una composición de licor negro en un tanque de mezcla (MT) mezclando licor negro de Kraft y agente acidificante, que es preferentemente uno cualquiera de entre CO₂, H₂S, SO₂, ácido sulfúrico o agua de proceso ácido con pH 1-3, o combinaciones de los mismos. El agente acidificante se añade en una cantidad suficiente para ajustar la concentración de iones hidróxido del licor negro a 1-40 g/l, preferentemente, 5-15 g/l basándose en el volumen de licor negro.

El licor negro que se carga en el proceso, normalmente, tiene un contenido de sólidos del 38-45 % en peso. En el proceso, se puede usar cualquier licor negro del proceso de reducción a pasta Kraft, pero puede ser necesario ajustar la concentración de iones hidróxido (OH⁻). Diferentes licores negros funcionan de manera similar en la etapa del reactor, pero se ha encontrado que se comportan de manera diferente en la etapa de acidificación. Por lo tanto, la concentración de iones hidróxido es un parámetro importante que debe ajustarse antes del reactor. Para los licores negros con altas concentraciones de iones hidróxido, normalmente, de aproximadamente 30 g/l, la agregación de hemicelulosa es más pronunciada y la cantidad de lignina no despolimerizada tras la acidificación es superior, lo que constituyen resultados no deseados. Las altas concentraciones de iones hidróxido son características de los licores negros de procesos de reducción a pasta Kraft de bajo rendimiento, es decir, procesos que producen pastas con alto contenido de celulosa y bajos números kappa. En dichos procesos, la presencia de un etapa de antraquinona (AQ) en el proceso de reducción a pasta conduce a una menor hemicelulosa en el licor negro y, por consiguiente, a un menor grado de agregación de hemicelulosa no deseada en el proceso posterior de formación de aceite biológico. Se ha encontrado que, cuando se usa licor negro con una alta concentración inicial de hidróxido y sin adición de AQ

en el proceso de reducción a pasta, se puede seguir observando algo de, pero menos, agregación de hemicelulosa en la etapa de acidificación (AA2) posterior del presente proceso, debido a hemicelulosa en el licor negro, a pesar de que la concentración de iones hidróxido se ajuste de, por ejemplo, 30 g/l a 12 g/l. Para abordar esta agregación, la concentración de iones hidróxido de los licores negros que tienen una alta concentración inicial de iones hidróxido (es decir, pasta de bajo número kappa) debe reducirse preferentemente en mayor medida, hasta un nivel de, por ejemplo, 6 g/l, para evitar la agregación durante la posterior etapa de acidificación. Se ha encontrado que, cuando se usa licor negro que tiene una concentración de iones hidróxido relativamente baja (es decir, pasta de número kappa alto) de, por ejemplo, 12 g/l, obtenido de un proceso sin un etapa de AQ, no se produce agregación sustancial en la etapa de acidificación posterior a la reacción de despolimerización del presente proceso. Si el licor negro de Kraft originalmente tenía una alta concentración de iones hidróxido (es decir, pasta de número kappa bajo), tal como de 30 g/l o más, de concentración de iones hidróxido, puede ser ventajoso reducir la concentración de OH^- a un nivel inferior, tal como de 5-10 g/l, mientras que si un licor negro de Kraft tiene inicialmente una concentración de iones hidróxido más baja, tal como de 12-15 g/l, es posible que no sea necesario ajustar la concentración de iones hidróxido.

Se puede añadir polvo de lignina ventajosamente a la composición de licor negro, preferentemente, en una cantidad del 40-200 % en peso del contenido de lignina del licor negro, más preferentemente, en una cantidad del 50-100 % en peso. Mediante la adición de polvo de lignina, el rendimiento del aceite de lignina puede aumentar, dando así un mayor volumen de producto, aunque el rendimiento puede disminuir. Una cantidad del 50-100 % en peso proporciona un rendimiento mejorado de aceite de lignina, sin conducir a un rendimiento demasiado bajo. El licor negro disuelve el polvo de lignina añadido. Por ejemplo, mediante la adición del 100 % de polvo de lignina (basado en la masa de lignina del licor negro), el rendimiento del aceite disminuye aproximadamente un 15 %, pero el volumen total del aceite producido será mayor. El polvo de lignina puede proceder de madera blanda o dura. Hay diferentes tipos de polvo de lignina disponibles, tales como Lignoboost™ de Valmet o la lignina BioChoice™ de Domtar. Otras alternativas son los lignosulfonatos del proceso de reducción a pasta de sulfito, por ejemplo, Domsjö Fabriker y su nombre comercial Domsjö Lignin y Borregaard en Noruega tienen muchos nombres comerciales; por ejemplo, Norlig, Borresperse, Borrement, Wafex y más.

El polvo de lignina se añade preferentemente directamente a la composición de licor negro en el tanque de mezcla. El polvo de lignina añadido puede estar en forma húmeda o seca. Como alternativa, se puede disolver en licor blanco antes de la adición a la composición de licor negro. Sin embargo, el licor blanco hace que se formen altas cantidades de H_2S en el proceso de acidificación, algo que no es deseable.

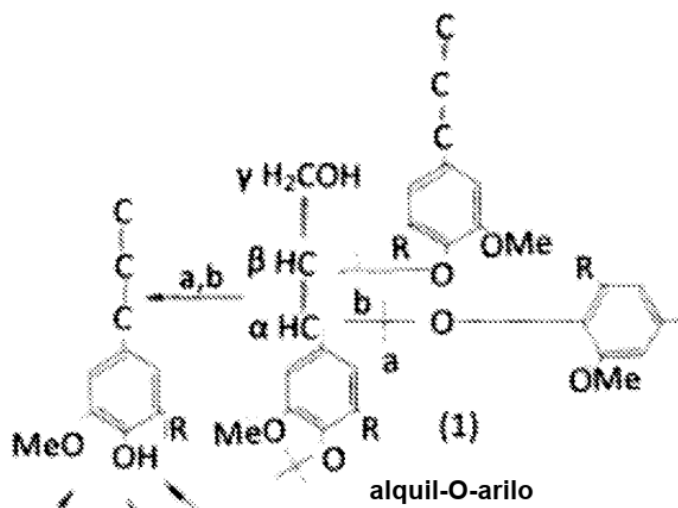
DILUCIÓN DEL LICOR NEGRO

La composición de licor negro se diluye preferentemente con agua antes de la reacción, para mejorar el rendimiento de la reacción. El agua es preferentemente agua de molienda reciclada de las etapas de separación posteriores del presente proceso, es decir, de una o más de la primera fase acuosa (B), la segunda fase acuosa (C1) o la tercera fase acuosa (C2), que se describen con más detalle a continuación. El licor negro se diluye preferentemente en un 25-100 % basado en el volumen inicial del licor negro, y el agua reciclada preferentemente tiene una concentración de sal del 5-30 % en peso basada en la masa de agua. Las sales contenidas en el agua contribuyen a una separación de fases más eficaz en la etapa posterior de separación de agua y aceite. Como alternativa, se puede añadir sal después del reactor, ya sea en forma de agua que contiene sal, o en forma de partículas o en forma de una suspensión saturada. Mediante la adición del agua que contiene sal después del reactor, el volumen del reactor puede reducirse.

REACCIÓN

La composición de licor negro formada en el tanque de mezcla se introduce en un reactor (R), opcionalmente, a través de un etapa de filtración (F1). El reactor contiene preferentemente material de carga inerte, tal como polvo de cuarzo, para mejorar el contacto entre los reactivos. Se aplica una presión de gas de síntesis de H_2 o H_2/CO de 500-15.000 kPa (5-150 bar) y el flujo de hidrógeno o gas de síntesis se establece en una relación de flujo de hidrógeno o gas de síntesis/composición de licor negro de 50-3000 l/l (condiciones STP), preferentemente, de 100-600 l/l (condiciones STP). La relación de flujo se mide según la norma DIN1343 y se refiere más adelante como las condiciones STP, y es el flujo a temperatura (0 °C) y a presión (101,325 kPa) estándar. El gas de síntesis debería comprender preferentemente el 5-95 % en peso de H_2 . La reacción se realiza a 220-350 °C con un tiempo de residencia de 10-120 minutos, preferentemente, 30-60 minutos cuando no se usa catalizador sólido; o a 180-240 °C con un tiempo de residencia de 10-120 minutos, preferentemente, 30-60 minutos, en presencia de un catalizador sólido, causando en ambos casos la despolimerización de la lignina en la composición de licor negro. En presencia de catalizador sólido, el hidrógeno escinde el enlace carbono-oxígeno de la lignina para formar agua. La formación de agua (hidrogenólisis) conduce a un menor contenido de oxígeno en el aceite resultante, lo que es positivo para el procesamiento posterior del aceite. Si se usa catalizador en el reactor, la composición de licor negro necesita ser filtrada antes del reactor para eliminar cualquier partícula que pueda obstaculizar al catalizador y afectar a la reacción. El hidrógeno produce una formación significativa de H_2S sin un catalizador sólido que conduce a un menor contenido de azufre en el aceite resultante, lo que es positivo para el procesamiento posterior del aceite, conduciendo a una disminución del contenido de azufre en el aceite biológico final de hasta un 50 %.

En la reacción, una base escinde enlaces de éter tales como el enlace de éter β -O-4 en la lignina, produciendo un fenóxido RO⁻ (donde R es un anillo aromático) y un epóxido según lo sugerido por Brendan D. Mar *et al.*, *J. Phys. Chem. A* (2015), 119(24), 6551-6562, realizando estudios ab initio (química computacional) de las vías de escisión de la lignina. El trabajo citado usó un anión voluminoso de *tert*-butóxido, que es una base fuerte pero un nucleófilo pobre. El proceso descrito en la presente solicitud de patente utiliza OH⁻ que es una base fuerte y un nucleófilo fuerte. Se sugiere que la escisión de β -O-4 y/u otros enlaces de la lignina dan ion fenóxido y carbonio sin excluir el ion alcóxido ni arenio. El fenóxido o alcóxido es neutralizado por un contraión sodio debido al exceso de sodio, mientras que el ion carbonio o arenio es muy reactivo y propenso a volver a polimerizarse. La formación de iones carbonio en la despolimerización catalizada por ácido es bien conocida, aunque no se ha descrito en la despolimerización catalizada por bases. La presente invención se beneficia enormemente de la adición de un inactivador de iones carbonio como se muestra por una menor polimerización y menor cantidad de coque, lo que produce un mayor rendimiento de aceite biológico de menor viscosidad que es fácil de bombear sin disolventes a temperatura ambiente. Esto apoya la hipótesis de la formación de iones carbonio en la despolimerización catalizada por bases. La siguiente figura muestra el enlace éter β -O-4 en un pequeño fragmento de una molécula de lignina de gran tamaño (Ref. *Methods in Lignin Chemistry*, Eds. S. Y. Lin y C.W. Dence, 1992). La unión del átomo de carbono β con el átomo de oxígeno está en la posición 4 del anillo aromático. Este es el enlace de éter más común que se escinde, pero hay más enlaces de éter en la lignina, y la despolimerización de la lignina no es trivial y aún no se comprende con total exactitud.



CATALIZADOR SÓLIDO

La reacción se realiza preferentemente en presencia de un catalizador. Se puede usar una amplia selección de catalizadores, tal como cualquier metal noble en distintos materiales de soporte tales como carbono, carbono activado, carbón vegetal, grafeno, nanotubos de carbono, grafito, alúmina, fosfato de aluminio, zeolita, hidrotalcita, hidroxiapatita, óxido de magnesio, circonia, dióxido de titanio, ceria, cromita y molibdita. Otros posibles catalizadores son metales de transición tales como V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo y W en el mismo material de soporte que el anterior, así como metales de transición en estructuras de metal orgánico. Otra opción es el NiO en los materiales de soporte mencionados anteriormente, así como partículas metálicas sin soporte tales como metal de transición, carburos y nitruros. Otros catalizadores sin soporte que pueden ser adecuados son Co-Mo-D, MoS₂, VS₂, catalizadores bimetalicos de Ni-Mo y Fe-Cu.

El índice de acidez total (TAN, *Total Acid Number*) depende de la temperatura, y el TAN disminuye al aumentar la temperatura de reacción, ya que la descarboxilación de los ácidos orgánicos se puede producir más fácilmente a una temperatura más alta. La diferencia se ilustra comparando los 200 °C con 220-240 °C, donde 200 °C da un TAN del orden de 200 mg de KOH/g de aceite y donde 220-240 °C da un TAN del orden de 100 mg de KOH/g de aceite.

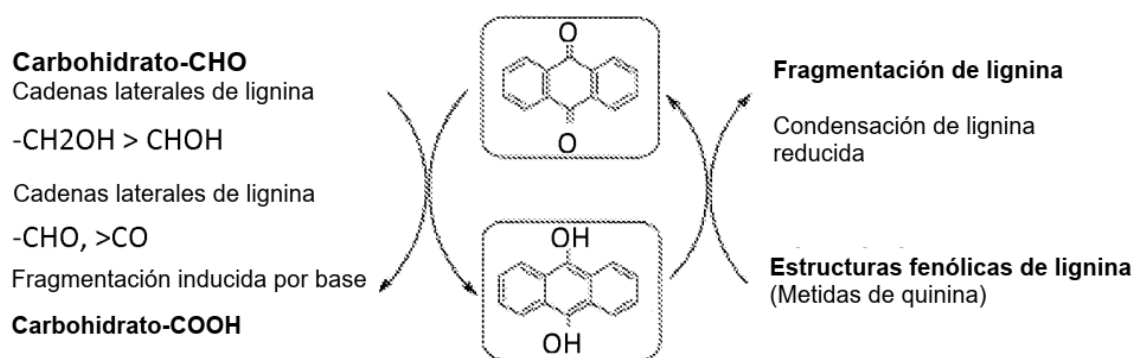
ADITIVOS ADICIONALES

Para mejorar el proceso, se pueden añadir aditivos adicionales a la composición de licor negro antes de la reacción, tales como inactivadores de iones carbonio y/o arenio, y/o lubricantes, y/o inactivadores de radicales, y/o agentes de transferencia de átomos de oxígeno (OTA), o combinaciones de los mismos.

Los inactivadores de iones carbonio y/o arenio (CAIS, *Carbonium and/or Arenium Ion Scavengers*) son preferentemente uno cualquiera de entre fenol, 2-naptol, catecol, metil-catecol, timol, anisol, guayacol, cresol, tolueno, o-, m-, p-xileno y p-cimeno, o combinaciones de los mismos. Un inactivador de iones carbonio o arenio se

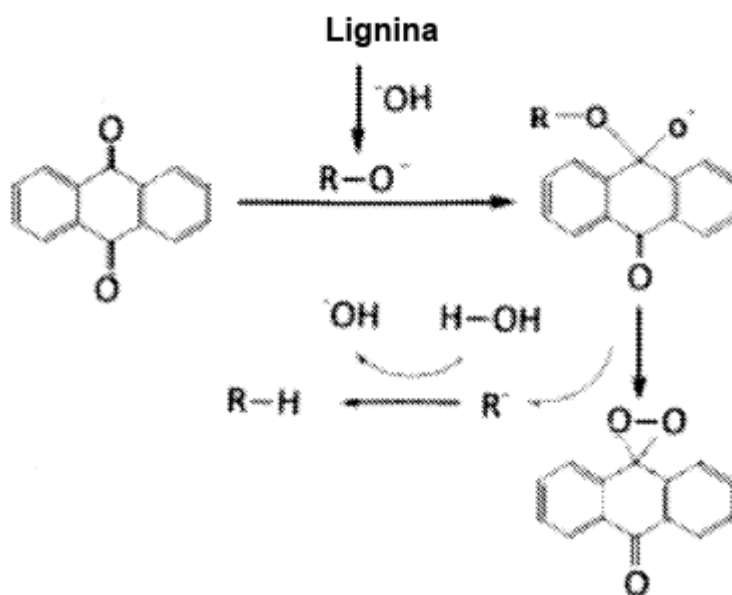
usa como inactivador del ion carbono o arenio que se crea en las divisiones de enlaces de éter, y por lo tanto, actúa como un agente contra la repetición de la polimerización. Cuando se añaden fenol o 2-naftol, el grupo hidroxilo del fenol o 2-naftol dona electrones al anillo aromático debido al efecto de resonancia que le da un carácter cargado negativamente. Este anillo aromático cargado negativamente crea un enlace C-C con el ion carbonio o arenio, evitando así que se repita la polimerización. El fenol se puede añadir a la composición de licor negro en una proporción de fenol:lignina de 0,01-1:1, preferentemente, de 0,05-0,5:1 para evitar un exceso innecesario de fenol, y lo más preferentemente, de 0,05-0,15:1, para obtenerse un buen equilibrio de anti-repolimerización y coste para el aditivo. Se ha encontrado que, para una proporción de fenol:lignina de 0,45-0,55:1, el aceite biológico resultante no huele a fenol, lo que indica que no hay exceso de fenol presente, mientras que una proporción de fenol:lignina de 1:1 conduce a un fuerte olor a fenol, lo que indica un exceso de fenol. Un CAIS alternativo es una mezcla de monómeros aromáticos de un lavado prolongado con agua (que se describe con más detalle a continuación), que se integra opcionalmente en el presente proceso y se describe con más detalle a continuación. Se desconoce la composición aromática exacta, pero el análisis de GC-MS del aceite indica que la mezcla contiene guaiacol, catecol y metilcatecol. Además, la destilación o la destilación reactiva del aceite biológico resultante del presente proceso proporciona monómeros aromáticos, tales como el catecol, que se pueden añadir a la composición de licor negro como CAIS. El producto de la reducción de la antraquinona en el proceso de reducción a pasta, el 9,10-dihidroxiantraceno, también se puede usar como CAIS. OH⁻ es un catalizador en esta reacción, pero es consumido por ácidos orgánicos tales como el ácido fórmico y acético, ya que se forman mediante la degradación alcalina de la hemicelulosa. El lubricante es preferentemente uno cualquiera de entre tolueno, *o*-, *m*-, *p*-xileno, *p*-cimeno, gasolina y diésel, o combinaciones de los mismos. Los lubricantes mantienen una superficie limpia del reactor y le dan al aceite final en bruto una viscosidad inferior.

El agente de transferencia de átomos de oxígeno (OTA) es preferentemente uno cualquiera de entre antraquinona, taninos derivados de flavonas, taninos con unidades flavonoides que contienen un átomo de carbono carbonílico, menadiona y quercetina, o combinaciones de los mismos. Como se ha mencionado anteriormente, se pueden añadir cantidades catalíticas de antraquinona al proceso de reducción a pasta Kraft para proteger la hemicelulosa de la degradación alcalina, aumentando así el rendimiento de la pasta. Esto se explica en "Handbook of Pulp" (editor Herbert Sixta) y se ilustra en la siguiente figura.



La antraquinona se reduce primero a alcohol (9,10-dihidroxiantraceno) y luego se oxida de nuevo a antraquinona. Mediante este proceso redox, los aldehídos de la hemicelulosa (carbohidrato-CHO) se oxidan a ácidos carboxílicos que son más estables contra la degradación alcalina. Al mismo tiempo, se reduce la lignina.

Mediante la adición de antraquinona u otro OTA al licor negro en el presente proceso se puede producir otro mecanismo. La adición de un OTA conduce a que el oxígeno se transfiera de la lignina a la hemicelulosa, y al hacerlo, los aldehídos de la hemicelulosa se oxidan a ácidos carboxílicos más estables. Los ácidos carboxílicos pueden separarse por destilación, conduciendo a un aceite biológico que contiene menos oxígeno. Como muestra la siguiente figura, la lignina es escindida por OH⁻ dando el alcóxido o fenóxido RO⁻ (Ref. Z. Zhu y J. Zhu, Fuel (2015) 148, 226-230). El alcóxido o fenóxido es una base fuerte que ataca un átomo de carbono carbonílico en la antraquinona, conduciendo a una carga negativa en un átomo de oxígeno. Este par de electrones crea un dioxirano, es decir, el grupo funcional que contiene 2 átomos de oxígeno en un triángulo que se muestra en la parte inferior derecha de la figura. De manera simultánea, se libera un R⁻. Este ion es protonado por agua, devolviendo el catalizador OH⁻. El dioxirano es un buen oxidante que puede oxidar los aldehídos e incluso los alcoholes secundarios de la hemicelulosa, impidiendo la degradación alcalina de la hemicelulosa.



Incluso con la adición de antraquinona, el producto final contiene algunos ácidos orgánicos, ya que la propia lignina puede crear ácidos orgánicos durante la despolimerización. Los ácidos orgánicos formados a partir de lignina explican por qué la concentración de OH^- es menor después de la etapa del reactor, ya que los ácidos son consumidos por OH^- .

Una ventaja importante de la antraquinona es que, cuando se añade a un licor negro con alto contenido alcalino (es decir, pasta de número kappa bajo), con una concentración de OH^- normalmente de 30 g/l o superior, reduce la agregación de la hemicelulosa y la lignina no despolimerizada, que son más pronunciadas en la pasta de número kappa bajo. La concentración de OH^- residual después de la etapa del reactor normalmente será menor sin la adición de antraquinona, en comparación con la adición de antraquinona. Esto indica que la hemicelulosa está protegida por la antraquinona y que se crean menos ácidos orgánicos, ya que se consume menos OH^- .

La adición de antraquinona antes del reactor puede ser una alternativa a la reducción de la concentración de OH^- , como se ha mencionado anteriormente. De este modo, se puede evitar la agregación de la hemicelulosa y, al mismo tiempo, se puede obtener un aceite de menor TAN (índice de acidez total) y menor contenido de oxígeno. La antraquinona se añade preferentemente en una cantidad del 1,75 % en peso del contenido de lignina. Cuando se usa antraquinona en el proceso de reducción a pasta Kraft, la dosis es normalmente del 0,05-0,15 % en peso de madera.

Los inactivadores de radicales son preferentemente estilbenoides, tales como piceatanol, metil-piceatanol y resveratrol, o combinaciones de los mismos. Se pueden formar radicales durante la despolimerización, y los inactivadores de radicales sirven para dificultar que se repita la polimerización de los radicales.

ADICIÓN DE SAL

Como se ha mencionado anteriormente, se pueden añadir sales a la composición de licor negro junto con agua antes de la reacción de despolimerización, o después del reactor en forma de sal en partículas, preferentemente, Na_2SO_4 y/o cenizas de filtro eléctrico, o en forma de agua de una o más de la primera fase acuosa (B), la segunda fase acuosa (C1) y la tercera fase acuosa (C2). La presencia de sal contribuye a una separación acelerada y mejorada del disolvente y del agua en la separación de fases posterior, ya que la diferencia de densidad entre el disolvente y la fase acuosa es mayor, y dado que disminuye la solubilidad del disolvente y aceite biológico en agua altamente salada.

El agua contenida en la mezcla de reacción antes de la separación de fases tiene preferentemente una concentración de sal del 5-30 % en peso basada en el peso del agua, más preferentemente, del 15-20 % en peso basada en el peso del agua presente después de la reacción. La sal también se puede añadir en forma de cenizas de filtro eléctrico de la caldera de recuperación de un molino de papel Kraft, lo que es ventajoso, pues los molinos normalmente tienen un exceso de cenizas de filtro eléctrico. La ceniza de filtro eléctrico normalmente tiene la siguiente composición (% en peso): 0,6 de cloro, 29,9 de sodio, 4,0 de potasio, 4,9 de carbonato, resto (100-cloro-sodio-potasio-carbonato) 60,6 de sulfato, y trazas (<100 ppm) de Al, Si, Fe, Mg, Ca, Mn, P, B, Ba, Cu y Zn.

Incluso si no se añade más sal, la fase acuosa seguirá conteniendo sales procedentes del licor negro, pero en menor

medida.

ENFRIAMIENTO

- 5 Después de la reacción de despolimerización, la composición se enfría hasta una temperatura por debajo del punto de ebullición de un disolvente que se añade en la etapa de extracción posterior. El enfriamiento puede realizarse en un tanque de enfriamiento separado o en un tanque de acidificación enfriado, o por medio de intercambiadores de calor. Antes del etapa de enfriamiento, la composición puede ser conducida a través de un etapa de condensador, en la que el H₂ y otros gases no condensables se separan, y en la que la composición se enfría en algún grado. El H₂ se recicla preferentemente al proceso.

ACIDIFICACIÓN

- 15 Después de enfriar la composición de reacción, se acidifica mediante la adición de uno o más agentes acidificantes (AA2) hasta que se alcanza un pH de 4-5. Los agentes acidificantes pueden ser cualquiera de CO₂, H₂S, SO₂, ácido sulfúrico o agua de proceso ácido con pH 1-3, o combinaciones de los mismos, y preferentemente se añaden sucesivamente durante un período de tiempo de 45-60 minutos.

- 20 Al acidificar la composición, los alcóxidos y fenóxidos de la composición se protonan de modo que el aceite se puede extraer a la fase de disolvente sin el contraión de sodio, y se precipita la lignina no despolimerizada.

ADICIÓN DE UN DISOLVENTE

- 25 Se añade un disolvente (S) a la composición acidificada, para extraer aceite de la composición. El aceite biológico resultante de la reacción de despolimerización es polar y aromático, y es soluble en un disolvente polar o un disolvente aromático. El disolvente añadido tiene que ser no miscible con el agua. El disolvente debe tener una densidad inferior a la del agua de proceso que contiene sal, preferentemente de 0,8-1,1 g/cm³. Los disolventes adecuados son disolventes polares o aromáticos, tales como acetato de etilo, metil isobutil cetona (MIBK), metil-tetrahidrofurano, tolueno, benceno, alcohol bencílico, alcohol feniletilico, 3-fenil-1-propanol, anisol, *o*-, *m*-, *p*-xileno y *p*-cimeno, o combinaciones de los mismos. Se prefieren los disolventes polares, dado que a menudo tienen una temperatura de ebullición más baja que los disolventes aromáticos, lo que da lugar a un proceso más económico. Muchos compuestos orgánicos del aceite biológico tienen una alta afinidad y son solubles en acetato de etilo, lo que puede dar un alto rendimiento, a pesar de algunas pérdidas de monómeros solubles en agua en la fase acuosa. El disolvente polar preferido acetato de etilo tiene preferentemente una temperatura superior a 20 °C e inferior a su punto de ebullición de aprox. 77 °C, preferentemente, 20-50 °C, con el fin de proporcionar una separación mejorada del disolvente (A) y el agua (B, C1), y preferentemente se añade en exceso de la masa de aceite biológico contenida en la composición. Los disolventes aromáticos preferidos tolueno y alcohol bencílico tienen preferentemente una temperatura de 50-100 °C. Una temperatura de disolvente más alta puede mejorar la separación debido a una difusión más rápida de las sustancias que se han de separar, y disminuye el riesgo de precipitación de sal, lo que podría ocurrir a temperaturas más bajas.

- 45 Las ventajas del acetato de etilo y metil-tetrahidrofurano son que pueden producirse de manera sostenible a partir de fuentes no fósiles. El acetato de etilo es un disolvente común que se considera relativamente inofensivo, y también tiene un punto de ebullición relativamente bajo (77 °C) que ahorra energía en la evaporación y potencia la recuperación del disolvente.

SEPARACIÓN DE FASES DE DISOLVENTE/ACEITE Y AGUA

- 50 La composición que comprende aceite biológico, disolvente, lignina precipitada no despolimerizada, agua y sales se somete a separación en una primera etapa de separación (S1), que tiene lugar en un tanque de separación en donde se deja que se separe mediante separación de fases en una fase oleosa (A) que comprende disolvente, aceite y ácidos orgánicos; una primera fase acuosa (B) que comprende agua, sales y sólidos de lignina no despolimerizada; y una segunda fase acuosa (C1) que comprende agua y sales. Las fases separadas se retiran por separado del tanque de separación. Como se ha descrito anteriormente, las sales presentes en la composición contribuyen a una separación de fases mejorada, ya que las sales son solubles en agua y aumentan la densidad de la fase acuosa. La primera fase acuosa (B) es una fase de suspensión que comprende la lignina precipitada no despolimerizada. Los volúmenes relativos de las fases B y C1 dependen de la temperatura en el reactor. La fase (B) aumenta de volumen al aumentar la temperatura del reactor, ya que la lignina se vuelve más porosa.

- 60 La separación de fases se inicia preferentemente mediante agitación a 1-10 rpm, preferentemente, a 4-5 rpm durante 5-30 segundos, y se deja que continúe sin agitación durante 15-30 minutos. La muy breve agitación impulsa la separación de la fase acuosa en dos fases (B) y (C1). Se cree que el remolino puede inducir una onda ascendente que empuja las partículas sólidas hacia arriba y, al mismo tiempo, induce una diferencia de densidad estable entre (B) y (C1). Como alternativa, la separación se puede realizar con agitación lenta continua a 1-10 rpm, preferentemente, a 4-5 rpm.

La separación se puede realizar sin agitación, pero el tiempo necesario será mucho más largo, de hasta 90-120 minutos.

Además de disolvente, aceite y ácidos orgánicos, la fase (A) puede contener pequeñas cantidades de agua, dado que el agua es soluble en pequeña medida en el solvente, y pequeñas cantidades de partículas de carbono. Las fases separadas (B) y (C1) pueden contener cantidades menores de disolvente, ya que el solvente es soluble en pequeña medida en el agua. Este disolvente se recupera por evaporación, como se describe a continuación. La fase acuosa (C1) también puede contener monómeros y ácidos orgánicos solubles en agua.

10 FILTRACIÓN DE LA FASE DE ACEITE/DISOLVENTE (A)

La fase de aceite y disolvente (A), separada en la primera etapa de separación (S1), se lleva a una etapa de filtración (F2), para eliminar cualquier partícula fina que pueda estar presente en la misma. Es probable que las partículas presentes en esta fase tengan una densidad similar a la de esta fase. Las partículas finas separadas en la etapa de filtración pueden recuperarse y devolverse al proceso, por ejemplo, mediante la adición conjunta con cualquier agua de lavado del filtro (F2) a la fase de agua que sale del evaporador (E1). Las partículas finas contenidas en este flujo combinado de agua corresponden a menos del 1 % de la lignina presente en la composición de licor negro. La primera fase (A) filtrada se desala luego mediante lavado con agua, o mediante la adición de material adsorbente y/o absorbente o material de intercambio iónico.

20 DESALACIÓN MEDIANTE LAVADO CON AGUA

En el lavado con agua, se añade agua a la fase de aceite y disolvente (A), preferentemente, en exceso del volumen de agua presente en el disolvente/aceite. La mayor parte de la sal presente en el aceite se transfiere luego a la fase acuosa, y la mezcla de aceite/disolvente/agua se separa por medio de la separación de fases en una segunda etapa de separación (S2) en una fase oleosa (D) que comprende aceite y disolvente, y una tercera fase acuosa (C2) que comprende las sales. El agua añadida puede ser agua desionizada o agua de molienda del molino de pasta Kraft, o puede reciclarse de la etapa de separación (S2). El agua de la molienda puede contener hemicelulosa, lo que posiblemente conduce a la necesidad de ajustar la concentración de OH^- o a la necesidad de añadir antraquinona en la composición de licor negro.

Como se ha dicho anteriormente, la tercera fase acuosa (C2) que comprende sales de la segunda etapa de separación (S2) puede reutilizarse como agua para el lavado con agua y, al hacerlo, las concentraciones de monómeros aromáticos solubles en agua y ácidos orgánicos se acumulan en la fase acuosa (C2). Si se desea, la fase acuosa (C2) puede someterse a un lavado prolongado con agua para recuperar los monómeros aromáticos y ácidos orgánicos que puedan estar presentes en la misma.

Como se ha mencionado anteriormente, El agua de las etapas de separación de fases también puede reciclarse al proceso y usarse para diluir la composición de licor negro, de este modo, las sales contenidas en el agua del proceso contribuyen repetidamente a una separación de fases mejorada en la primera etapa de separación. El agua de las etapas de separación de fases que no se recicla al proceso, sino que se evapora, puede reciclarse al proceso de reducción a pasta Kraft.

45 DESALACIÓN MEDIANTE LA AGREGACIÓN DE ADSORBENTE

La desalación de la fase aceite/disolvente también se puede obtener dejando que el aceite/disolvente pase a través de un lecho de material adsorbente y/o absorbente o material de intercambio iónico, o combinaciones de los mismos. El material adsorbente y/o absorbente o el material de intercambio iónico se puede regenerar *in situ* con distintos métodos, que se conocen en la técnica. Se prefiere este método de desalación en la producción continua de aceite biológico, ya que proporciona un proceso más eficaz y disminuye la pérdida de producto.

EVAPORACIÓN DEL DISOLVENTE DE LA FASE DE ACEITE/DISOLVENTE (D)

Tras la desalación, la fase de aceite/disolvente (D) se lleva a una etapa de evaporación (E2), en la que se evapora el disolvente comprendido en la fase de aceite/disolvente, y se obtiene una fase de aceite biológico sustancialmente libre de disolvente. El disolvente es/puede ser reciclado a la etapa de adición de disolvente antes de la primera etapa de separación.

Si se desea, no es necesario evaporar todo el disolvente, sino que puede permanecer en el aceite biológico hasta cierto punto, para facilitar el bombeo del aceite. Si queda algo de disolvente en el producto, dejando así el proceso, esta cantidad de disolvente necesita ser reemplazada por una cantidad correspondiente de nuevo disolvente. El aceite biológico final tiene preferentemente el menor contenido de sal posible, preferentemente, inferior a 10 ppm, para permitir un procesamiento posterior.

65 EVAPORACIÓN DEL DISOLVENTE DE LAS FASES ACUOSAS (B, C1, C2)

Incluso si la separación de fases en la primera y segunda etapas de separación es eficaz, quedan pequeñas cantidades de disolvente en la fase acuosa debido a la solubilidad del disolvente en el agua. Una o más de las fases acuosas de la primera y segunda etapas de separación de fases, es decir, la primera fase acuosa (B), la segunda fase acuosa (C1) y la tercera fase acuosa (C2), por lo tanto, se llevan preferentemente a una etapa de evaporación (E1), en la que se evapora cualquier disolvente comprendido en el agua, y se devuelven al proceso. El evaporador de esta etapa (E1) es de mayor tamaño que el usado para la evaporación del disolvente (E2), ya que toma corrientes de la fase acuosa procedentes de la filtración de la lignina no despolimerizada y del agua del lavado con agua. La fase acuosa que sale de este evaporador de mayor tamaño (E1) puede contener partículas finas que corresponden a menos del 1 % de la lignina presente en la composición de licor negro. La recuperación del disolvente es deseable, debido al coste de los disolventes, pero también es ventajoso por razones de seguridad, dado que una adición repentina de disolvente al reactor aumentaría la presión.

FILTRACIÓN DE LA FASE ACUOSA (B)

Como se ha mencionado anteriormente, la primera fase acuosa (B) de la primera etapa de separación de fases comprende agua, sales y sólidos de lignina no despolimerizada. Esta fase se puede filtrar en una etapa de filtración (F3) para separar la lignina no despolimerizada del agua. El lavado con agua/ácido y el secado de la lignina no despolimerizada separada da un polvo de lignina, que se puede añadir a la composición de licor negro si se desea. Los usos alternativos de este polvo son numerosos, por ejemplo, el reciclaje del polvo de regreso al proceso de la fábrica de Kraft o el uso del polvo como carbón activado, negro de carbón o llevarlo al mercado como un biocombustible sólido. Aproximadamente el 15-25 % de la lignina contenida en la composición de licor negro antes de la reacción termina como polvo de lignina no despolimerizada tras la filtración, el lavado con agua/ácido y el secado. Esta fracción aumenta con la cantidad creciente de lignina añadida al reactor.

LAVADO PROLONGADO CON AGUA

Como se ha mencionado anteriormente, la fase acuosa (C2) separada en la segunda etapa de separación (S2) puede reciclarse y reutilizarse como agua de lavado en la desalación de la fase A filtrada que contiene aceite biológico. Tras haber sido reciclada varias veces, puede contener cantidades sustanciales de monómeros acumulados y ácidos orgánicos además de las sales eliminadas de la fase oleosa A. La fase acuosa (C2) también comprende una pequeña cantidad de disolvente, debido a la solubilidad del disolvente en el agua. Por ejemplo, la solubilidad del acetato de etilo en el agua es de 83 g/l a 20 °C. Puede ser deseable recuperar los monómeros y ácidos orgánicos, y luego someter la fase acuosa (C2) a un lavado prolongado con agua, donde se recuperan los monómeros y los ácidos orgánicos saturando la fase acuosa con Na₂SO₄ o cenizas del filtro eléctrico del molino de Kraft. La fase acuosa (C2) se lleva a un lavado prolongado con agua, donde se añade Na₂SO₄ o cenizas del filtro eléctrico, para saturar el agua con sales, obteniéndose así una composición que comprende una parte de agua y una parte de disolvente, donde la parte disolvente tiene una concentración aumentada al máximo de monómeros aromáticos y ácidos orgánicos. Se permite que la composición se separe en fases, en una fase de disolvente que comprende monómeros aromáticos y ácidos orgánicos, y una fase acuosa saturada de sal. La fase de disolvente se separa por decantación y se destila para que el disolvente y los ácidos orgánicos se separen de los monómeros aromáticos de alto punto de ebullición. El disolvente y los monómeros aromáticos pueden reciclarse al proceso. La fase acuosa (Cs) se conduce a la etapa de filtración (F4), en la que se filtra el Na₂SO₄. Esta filtración es preferentemente una filtración en frío para aumentar al máximo la recuperación de Na₂SO₄, ya que la solubilidad del mismo es menor a una temperatura inferior. El agua filtrada puede devolverse al molino de Kraft, y el Na₂SO₄ recuperado puede reciclarse al proceso de lavado prolongado con agua.

Descripción de los dibujos

A continuación, se describirá el proceso de la presente invención con referencia a los dibujos.

La Figura 1 ilustra esquemáticamente un ejemplo de un proceso de acuerdo con la invención.

Se cargan licor negro de Kraft (KBL, *Kraft Black Liquor*), agente acidificante (AA1) y, opcionalmente, agua (W, *Water*) reciclada de las etapas de separación posteriores en un tanque de mezcla (MT), y se mezclan para formar una composición de licor negro. También se pueden añadir aditivos adicionales, tales como inactivadores de iones carbonio o arenio (CAIS), lubricante (Lub), inactivadores de radicales (RS, *Radical Scavengers*) y/o agentes de transferencia de átomos de oxígeno (OTA) al tanque de mezcla. También se puede añadir polvo de lignina (L) a la composición de licor negro. La composición de licor negro opcionalmente se filtra (F1) y se transfiere a un reactor (R), que, opcionalmente, comprende material de carga inerte. Se aplica una presión de hidrógeno al reactor (R), y se establece una relación de flujo deseada entre la composición del licor negro y el hidrógeno. La composición de licor negro se somete a una reacción de despolimerización a una temperatura de 180-240 °C, con un tiempo de residencia de 10-120 minutos.

Luego, la composición se transfiere del reactor a un condensador (CT), donde la composición se enfría por debajo de 100 °C, y se separan el H₂ y otros gases no condensables (NCG, *Non-Condensable Gases*). El H₂ se recicla preferentemente al proceso. A continuación, la composición se transfiere a una etapa de enfriamiento y acidificación

(AT), donde la composición se enfría hasta una temperatura por debajo del punto de ebullición de un disolvente que se va a añadir posteriormente. La composición puede acidificarse mediante la adición de un agente acidificante (AA2) en el tanque (AT), o directamente al flujo de la composición de licor negro antes o después de la etapa de enfriamiento. Tras enfriar y acidificar, se añade un disolvente. La composición resultante se deja separar en un

tanque separador (S1), mediante separación de fases en una fase de disolvente/aceite (A) que comprende principalmente disolvente, aceite, ácidos orgánicos; una fase acuosa (B) que comprende principalmente agua, sales y sólidos de lignina no despolimerizada; y una fase acuosa (C1) que comprende principalmente agua, sales y monómeros solubles en agua y ácidos orgánicos. La fase acuosa (B) se conduce a un filtro (F3) donde se filtran los sólidos de lignina no despolimerizada (L).

La fase de disolvente/aceite (A) separada se filtra (F2) para eliminar las partículas finas (FP, *Fine Particulate*) y luego se somete a desalación mediante lavado con agua, tras lo que se permite la separación en un tanque separador (S2) en una fase de disolvente/aceite desalada (D) y una fase acuosa (C2) que comprende agua y sales. Las partículas del filtro (F2) vuelven al flujo de agua de retorno. Como alternativa, la desalación se puede realizar mediante la adición de adsorbentes (no mostrados). El disolvente (S) se evapora de la fase de disolvente/aceite en un evaporador (E2) y se lleva de nuevo a la etapa de adición de disolvente (S) a la composición de reacción acidificada. Si se desea, el aceite resultante de la fase (D) puede someterse a destilación o destilación reactiva en una torre de destilación (DT1, *Distillation Tower*).

Las fases del agua (C1), (C2) y el agua (W) de la fase filtrada (B) se conducen a un evaporador (E1) donde cualquier disolvente (S) contenido en el agua debido a la solubilidad del disolvente en agua se evapora y se devuelve al proceso. Tras la evaporación, el agua se puede usar para diluir la composición de licor negro en un lote posterior o puede devolverse al molino de Kraft (KM, *Kraft Mill*).

La Figura 2 ilustra esquemáticamente un ejemplo del lavado prolongado con agua que se usa para la fase acuosa (C2) separada tras la etapa de desalación. El tanque separador 2 de la etapa de producción de aceite biológico se muestra en la parte superior de la Fig. 2. En este caso, también se muestra la reutilización de la fase acuosa (C2) en la etapa de desalación del proceso en la Fig. 1. La fase acuosa (C2) se lleva a un lavado prolongado con agua, donde se añade Na_2SO_4 o cenizas de filtro eléctrico para formar una composición (Cm) con concentración aumentada al máximo de monómeros aromáticos y ácidos orgánicos en la fase de disolvente.

Se deja que la composición (Cm) se separe en una fase de disolvente (D) que comprenda monómeros aromáticos y ácidos orgánicos, y una fase acuosa saturada de sal (Cs). Se separa la fase de disolvente (D) por decantación y se destila en una torre de destilación (DT2), de modo que el disolvente y los ácidos orgánicos se separan de los monómeros aromáticos de alto punto de ebullición. El disolvente se reutiliza en el proceso de la Fig. 1, y los monómeros aromáticos se pueden usar como inactivadores de carbonio o arenio en la composición de licor negro formada en la Fig. 1. La fase acuosa (Cs) se conduce a la etapa de filtración (F4), en la que se filtra el Na_2SO_4 . El agua del filtro (F4) se devuelve al molino de Kraft (KM).

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran el método de producción de aceite biológico con más detalle. La acidificación se realizó mediante la adición gota a gota de Na_2SO_4 concentrado durante aproximadamente 15-20 minutos, a menos que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

Se añadieron 105 ml de licor negro (contenido de sólidos del 41 % en peso, contenido de lignina de 190 g/l) a un reactor a presión de 300 ml. Esto equivale a una masa de lignina de 19,95 g. El licor negro se diluyó con 55 ml de una solución acuosa de Na_2SO_4 al 20 % en peso para ajustar la concentración de iones hidróxido hasta 10,1 g/l. Se lavó abundantemente el reactor con nitrógeno durante 30 segundos tras lo que se lavó abundantemente con hidrógeno durante 10 segundos, y luego se cargó con 3.000 kPa (30 bar) de hidrógeno.

Tras lavar abundantemente y presurizar, se aumentó la temperatura hasta 240 °C durante 90 minutos. Después, se mantuvo la temperatura a 240 °C durante 30 minutos. La presión final de H_2 fue de 5.800 kPa (58 bar). Tras ello, se enfrió el reactor por inmersión en un baño de agua para permitir que el material alcanzara una temperatura muy por debajo del punto de ebullición del disolvente polar añadido posteriormente. Esto dio lugar a una temperatura inferior a aproximadamente 60 °C. El material en el reactor se transfirió a un vaso de precipitados y luego se acidificó a pH 4-5 mediante la adición de H_2SO_4 concentrado a 30-40 °C durante la agitación. La acidificación condujo a la precipitación de la parte de la lignina que no se había despolimerizado en el reactor, dando lugar a una suspensión que contiene precipitado de lignina no despolimerizada.

Posteriormente, se añadieron 200 ml de disolvente polar a la suspensión en el vaso de precipitados. El disolvente polar usado fue acetato de etilo. La adición del disolvente polar condujo a la extracción de aceite en una fase de disolvente (A) que contenía disolvente polar, aceite y ácidos orgánicos, e inició un proceso de separación de la fase oleosa del resto del material. La separación se inició por agitación, y la suspensión se dejó separar durante 1 hora.

Durante la extracción, la fase acuosa se separó en una fase (B) que contenía lignina no despolimerizada ubicada entre la fase oleosa superior (A) y una fase inferior (C) que contenía agua, monómeros solubles en agua y ácidos orgánicos. Se separó la fase oleosa que contenía disolvente (A) por decantación y dejó una suspensión de fase acuosa (B) y una fase acuosa (C). Una agitación muy breve impulsó la separación de la fase acuosa en dos fases (B y C1).

El disolvente polar se separó del aceite biológico mediante un evaporador rotatorio a 30 °C y 6,5 kPa (65 mbar) y el tiempo de evaporación se ajustó a 20 minutos. El rendimiento del aceite biológico se basó en la masa de lignina añadida al reactor, calculada gravimétricamente, ignorando cualquier pequeño contenido de hemicelulosa en el licor negro y su posible contribución al aceite biológico en forma de ácidos orgánicos. La masa de aceite biológico fue de 18,0 g, y el rendimiento del aceite biológico fue del 90 %, con casi el 10 % de lignina no despolimerizada y algunas pérdidas en forma de lignina soluble en ácido disuelta en las fases de agua (B) y (C), así como una fracción menor (<1 %) de partículas finas de carbono en el disolvente presente en la fase (A).

El procedimiento presentado en el Ejemplo 1 dio un aceite de las siguientes características:

- Peso molecular medio en peso: 660 g/mol con una polidispersidad de 1,85.
- 1-2 % en peso de agua basándose en el peso total del aceite
- Índice de acidez total (TAN) de 114 mg de KOH/g de aceite.
- Contenido de oxígeno del 29,6 % en peso
- Valor calorífico de 7,215 MWh/tonelada.
- Contenido de sodio y potasio de 700 ppm
- Contenido de azufre del 1,4 %

Se repitió el Ejemplo 1 sin aplicar una presión de H₂ al reactor, lo que dio un aceite resultante que tenía un contenido de azufre del 2,3 %. Esto indica que el proceso proporciona algo de hidrodesulfuración (HDS) sin ningún catalizador específico de HDS.

EJEMPLO 2 - Adición de polvo de lignina al reactor

Se añadieron 95,2 ml de licor negro (contenido de sólidos del 41 % en peso, contenido de lignina de 190 g/l) a un reactor a presión de 300 ml. Esto equivale a una masa de lignina de 14,74 g. El licor negro se diluyó luego con 94,2 g, 20 % en peso, Na₂SO₄, para ajustar la concentración de iones hidróxido a 7,2 g/l.

Se añadieron 13 g de un polvo de lignina lavado (BioChoice de Domtar) al reactor, para casi duplicar el contenido de lignina. Se dejó disolver el polvo de lignina en el licor negro durante 5 minutos antes de que se iniciara el reactor. Se lavó abundantemente el reactor con nitrógeno durante 30 segundos, y se lavó abundantemente con hidrógeno durante 10 segundos, y luego se cargó con 3.000 kPa (30 bar) de hidrógeno. Tras lavar abundantemente y presurizar, se aumentó la temperatura durante 90 minutos hasta alcanzar 240 °C. La reacción se dejó proceder durante 30 minutos a 240 °C. Esto dio lugar a una presión final de 5.800 kPa (58 bar).

Tras ello, se enfrió el reactor por inmersión en un baño de agua para permitir que el material alcanzara una temperatura muy por debajo del punto de ebullición del disolvente polar añadido posteriormente. Esto produjo una temperatura de aproximadamente 30 °C. Se observó que la presión de hidrógeno era de 2.800 kPa (28 bar) a esta temperatura, lo que significa que se consumieron 200 kPa (2 bar) de gas hidrógeno. Esto indica que ha tenido lugar la HDS.

Se transfirió el material del reactor a un vaso de precipitados, se acidificó y se sometió a extracción y separación de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1. Se evaporó el disolvente polar de la fase oleosa de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1. El rendimiento del aceite biológico fue del 65 %, basándose en la masa de lignina añadida al reactor y calculada gravimétricamente.

EJEMPLO 3 - Tiempo de residencia prolongado en el reactor

Se repitió el Ejemplo 1 con un tiempo de residencia en el reactor de 15 h. El consumo de hidrógeno fue de 1.000 kPa (10 bar), indicando la hidrogenólisis de la lignina. Para tiempos de residencia más largos, la lignina no despolimerizada es más como un polvo fino en comparación con el material de lignina no despolimerizada pegajoso de color negro obtenido con un tiempo de residencia más corto. El rendimiento del aceite biológico fue del 73 %.

EJEMPLO 4 - Sin dilución del licor negro

Se añadieron 97,76 ml de licor negro (contenido de sólidos del 41 % en peso, contenido de lignina de 190 g/l) a un reactor a presión de 300 ml. Esto equivale a una masa de lignina de 15,14 g. Se lavó el reactor con nitrógeno durante 30 segundos antes del calentamiento. Tras lavar abundantemente, se aumentó la temperatura durante 60 minutos hasta alcanzar 220 °C y luego se siguió aumentando hasta 230 °C con un tiempo de residencia de 60 minutos entre 220-230 °C y donde el tiempo de residencia a 230 °C fue de 30 minutos. La presión final fue de

2.700 kPa (27 bar).

La masa de aceite biológico después del procedimiento de elaboración descrito en el Ejemplo 1 fue de 12,77 g, dando un rendimiento del 84 %.

5

EJEMPLO 5 - Disminución de la concentración de iones hidróxido antes de la reacción

Se añadieron 5,1 ml de ácido sulfúrico concentrado y 100 ml de agua a 200 ml de licor negro de alta concentración alcalina (32 g/l) para crear un licor negro de 12 g/l de concentración alcalina. Se añadieron 160 ml de esta composición de licor negro al reactor a presión de 300 ml. Se lavó abundantemente el reactor con nitrógeno durante 30 segundos antes de calentar. Tras lavar abundantemente, se aumentó la temperatura durante 72 minutos hasta alcanzar 240 °C y luego se siguió aumentando hasta 250 °C con un tiempo de residencia de 60 minutos entre 240-250 °C y donde el tiempo de residencia a 250 °C fue de 30 minutos. La presión final fue de 4.000 kPa (40 bar).

15 Siguiendo el procedimiento de elaboración presentado en el Ejemplo 1, la etapa de acidificación causó cierta agregación de lignina no despolimerizada que produjo un rendimiento de aceite biológico del 61 %.

EJEMPLO 6 - Disminución de la concentración de iones hidróxido antes de la reacción

20 Se añadieron 6,6 ml de ácido sulfúrico concentrado y 100 ml de solución de Na₂SO₄ al 20 % en peso a 200 ml de licor negro de alta concentración alcalina (32 g/l) para crear un licor negro de 6 g/l de concentración alcalina. Se añadieron 160 ml de este licor negro al reactor a presión de 300 ml. Se lavó abundantemente el reactor con nitrógeno durante 30 segundos antes de calentar. Tras lavar abundantemente, se aumentó la temperatura durante 70 minutos hasta alcanzar 240 °C y luego se siguió aumentando hasta 250 °C con un tiempo de residencia de 60 minutos entre 240-250 °C y donde el tiempo de residencia a 250 °C fue de 30 minutos. La presión final fue de 3.700 kPa (37 bar).

30 Siguiendo el procedimiento de elaboración presentado en el Ejemplo 1, la etapa de acidificación no causó agregación de lignina no despolimerizada que produjo un rendimiento de aceite biológico del 71 %.

EJEMPLO 7 - Desalación mediante lavado con agua

Se lavaron con agua 2 gramos de aceite biológico del Ejemplo 1 añadiendo agua desionizada y una solución de acetato de etilo/aceite biológico en una proporción de 1:1. Se mezcló bien la mezcla, y se dejó separar durante 5 minutos en una fase de disolvente/aceite biológico y una fase acuosa. Se separó por decantación la fase de disolvente/aceite biológico de la fase acuosa, y luego se evaporó el disolvente, dando un producto aceite biológico desalado. El contenido de sodio y potasio del aceite antes del lavado con agua fue de 4.200 ppm y 438 ppm, respectivamente. El contenido de sodio del aceite después del lavado con agua fue de 12 ppm, y el contenido de potasio fue de 5 ppm. El lavado con agua también elimina más ácidos orgánicos, creando así un aceite biológico de TAN inferior.

40

EJEMPLO 8 - Desalación mediante adsorbente

Se desalaron 2 gramos de aceite biológico del Ejemplo 1 añadiendo 5 gramos de adsorbente (producto UOP AW-500) a una solución de acetato de etilo/aceite biológico. El adsorbente era una pastilla de 1,59 mm (1/16 de pulgada). El adsorbente se proporciona en forma de H⁺ y puede adsorber sodio, potasio y otros cationes de valencia uno, y liberar H⁺. El tiempo de residencia para este procedimiento de desalación fue de al menos 20 minutos sin agitación. El contenido de sodio y potasio antes de la adición del adsorbente fue de 4.200 ppm y de 438 ppm, respectivamente. El contenido de sodio tras la desalación fue de 30 ppm y el contenido de potasio fue de 26 ppm.

50

EJEMPLO 9 - Desalación mediante tamices moleculares

Se desalaron 2 gramos de aceite biológico del Ejemplo 1 añadiendo 4 gramos de absorbente en forma de tamices moleculares (4 Å) a una solución de acetato de etilo/aceite biológico. Los tamices moleculares se proporcionan en forma de granulado. Los tamices moleculares pueden absorber agua y, por lo tanto, absorben sodio, potasio y otros cationes, y liberan calor. El tiempo de residencia para este procedimiento de desalación fue de al menos 20 minutos sin agitación. El contenido de sodio y potasio antes de la adición del absorbente fue de 4.200 ppm y de 438 ppm, respectivamente. El contenido de sodio tras la desalación fue de 200 ppm y el contenido de potasio fue de 10 ppm.

EJEMPLO 10 - Desalación mediante intercambiador catiónico

Se desalaron 14,7 gramos de aceite biológico del Ejemplo 1 mediante la adición de un intercambiador catiónico de 10,4 gramos (Amberjet™ 1200 Na de Rohm & Haas) a una solución de acetato de etilo/aceite biológico. El intercambiador de cationes se proporcionó como perlas esféricas y en forma de Na⁺, y requirió un intercambio de cationes para obtenerse la forma de H⁺ antes de su uso. Esto se realizó mediante la adición de intercambiador catiónico de 50 gramos a 250 ml de H₂SO₄ (10 % en peso). La mezcla se dejó reposar durante 2 horas sin agitación

65

para no destruir el frágil intercambiador de cationes. Tras ello, se filtró el intercambiador de cationes y se lavó con agua desionizada. Ya en forma de H^+ , el intercambiador catiónico puede adsorber sodio, potasio y otros cationes monovalentes, y liberar H^+ . El tiempo de residencia para este procedimiento de desalación fue de al menos 20 minutos sin agitación. El contenido de sodio y potasio antes de la adición del adsorbente fue de 340 ppm y de 81 ppm, respectivamente. El contenido de sodio y potasio antes de la adición del adsorbente fue de 169 ppm y 36 ppm respectivamente.

EJEMPLO 11 - Adición de agente de transferencia de átomos de oxígeno (OTA)

Se repitió el Ejemplo 1 sin hidrógeno y con una adición del 1,75 % en peso de antraquinona (AQ), basándose en el contenido de lignina para un licor negro de alta alcalinidad (32,1 g/l de OH^-). Se trataba de una AQ comercial con el nombre del producto WiDAQ 50 (proveedor WIBAX). La concentración de iones hidróxido después de la etapa del reactor fue de 7,6 g/l, y el mismo experimento sin AQ dio también una concentración de iones hidróxido de 7,6 g/l. Esto indica que la AQ no está protegiendo a la hemicelulosa de la degradación alcalina en estas condiciones, pero puede hacerlo en otras condiciones del proceso. Se produce cierta agregación de lignina no despolimerizada, pero en mucha menor medida que sin añadir AQ.

El análisis elemental del aceite biológico obtenido en el Ejemplo 11 dio los siguientes resultados (dados como porcentajes de la masa total):

C = 59,9
H = 6,2
N < 0,10
S = 1,50
O (calculado) = 32,4

Esto indica que la AQ aumenta el contenido de oxígeno en el aceite biológico final. La adición de la AQ a un licor negro de alta concentración de iones hidróxido es una alternativa para acidificar antes de la etapa del reactor debido al bajo grado de agregación de lignina no despolimerizada. La AQ también es un aditivo que mejora el rendimiento. El rendimiento del aceite biológico fue del 99 %.

EJEMPLO 12 - Adición de agente de transferencia de átomos de oxígeno (OTA)

Se repitió el Ejemplo 1 sin hidrógeno para un licor negro de bajo contenido alcalino (12 g/l de OH^-) y con una adición del 1,75 % en peso (basándose en el contenido de lignina) de antraquinona (AQ). Se trataba de una AQ comercial con el nombre del producto WiDAQ 50 (proveedor WIBAX). La concentración de iones hidróxido después de la etapa del reactor fue <0,1 g/l, y el mismo experimento sin AQ también dio un contenido alcalino residual <0,1 g/l. No se produjo la agregación de la lignina no despolimerizada.

El análisis elemental del aceite biológico obtenido en el Ejemplo 12 dio los siguientes resultados (dados como porcentajes de la masa total):

C = 56,6
H = 6,0
N < 0,10
S = 1,47
O (calculado) = 35,9

Esto indica que la AQ aumenta el contenido de oxígeno en el aceite biológico final, a pesar de que el aceite biológico puede contener menos oxígeno si se eliminan los ácidos orgánicos. La AQ es un aditivo que mejora el rendimiento y tiene potencial para reducir la agregación. El rendimiento del aceite biológico fue del 98 %.

EJEMPLO 13 - Preparación del inactivador de radicales

Se prepararon taninos y estilbenoides cocinando la corteza de madera blanda en agua a 100 °C durante 5 minutos. Se separó la corteza por filtración y el extracto acuoso que contenía taninos, estilbenoides y hemicelulosa se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se añadió etanol, un antidisolvente para la hemicelulosa al extracto acuoso en una proporción en volumen de 1:1 (etanol/agua) para precipitar la hemicelulosa que luego se separó por filtración dejando solo taninos y estilbenoides en el extracto acuoso. El extracto acuoso se evaporó, dando un producto seco.

EJEMPLO 14 - Adición de inactivador de radicales a la composición de licor negro

Se disolvieron 6,5 gramos del producto obtenido en el Ejemplo 13 en 68 ml de agua y se añadieron a 83,2 gramos de licor negro (13 g de lignina). Se lavó abundantemente el reactor con nitrógeno durante 30 segundos. Tras lavar abundantemente, se aumentó la temperatura durante 60 minutos hasta alcanzar 220 °C y luego se aumentó aun más hasta 230 °C con un tiempo de residencia de 60 minutos entre 220-230 °C y donde el tiempo de residencia a

230 °C fue de 30 minutos. La presión final fue de 2.800 kPa (28 bar).

La masa de aceite biológico después del procedimiento de elaboración descrito en el Ejemplo 1 fue de 11,92 g, dando un aceite biológico con un rendimiento del 62 %.

5 El aceite biológico final tiene una viscosidad algo inferior a la del Ejemplo 1, según el aspecto a simple vista del flujo. Esto indica cierto impedimento de la repolimerización de los radicales.

10 EJEMPLO 15 - Adición de fenol como inactivador de iones carbonio o arenio (CAIS) a la composición de licor negro

10 Se repitió el Ejemplo 1 para un licor negro de bajo contenido alcalino (12 g/l de OH⁻), pero sin hidrógeno y con la adición de fenol (proporción en masa de fenol/lignina de 0,5:1). Tras lavar abundantemente el reactor con nitrógeno, se aumentó la temperatura durante 60 minutos hasta alcanzar 220 °C y luego se aumentó aun más hasta 230 °C con un tiempo de residencia de 60 minutos entre 220-230 °C y donde el tiempo de residencia a 230 °C fue de 30 minutos. La presión final fue de 2.900 kPa (29 bar).

15 Para este nivel de adición de fenol, el aceite biológico final no olía a fenol, como fue el caso cuando se añadió un exceso de fenol (proporción de fenol/lignina de 1:1). El aceite biológico final tenía una viscosidad mucho más baja que la obtenida en el Ejemplo 1 a juzgar por la observación a simple vista del flujo. El rendimiento del aceite biológico fue del 95 %.

20 EJEMPLO 16 - Adición de timol como inactivador de iones carbonio o arenio (CAIS) a la composición de licor negro

25 Se repitió el Ejemplo 1 para un licor negro de bajo contenido alcalino (12 g/l de OH⁻), pero sin hidrógeno y con la adición de timol (proporción en masa de timol/lignina de 0,5:1). Tras lavar abundantemente el reactor con nitrógeno, se aumentó la temperatura durante 60 minutos hasta alcanzar 220 °C y luego se aumentó aun más hasta 230 °C con un tiempo de residencia de 60 minutos entre 220 y 230 °C y donde el tiempo de residencia a 230 °C fue de 30 minutos. La presión final fue de 2.800 kPa (28 bar).

30 El aceite biológico final tenía una viscosidad mucho más baja que la obtenida en el Ejemplo 1 a juzgar por la observación a simple vista del flujo. El rendimiento del aceite biológico fue del 99 %.

EJEMPLO 17 - Adición de catecol como inactivador de iones carbonio o arenio (CAIS) a la composición de licor negro

35 Se repitió el Ejemplo 1 para un licor negro de bajo contenido alcalino (12 g/l de OH⁻), pero sin hidrógeno y con la adición de catecol (proporción en masa de catecol/lignina de 0,5:1). Tras lavar abundantemente el reactor con nitrógeno, se aumentó la temperatura durante 60 minutos hasta alcanzar 220 °C y luego se aumentó aun más hasta 230 °C con un tiempo de residencia de 60 minutos entre 220-230 °C, tras lo que la temperatura se mantuvo a 230 °C durante 30 minutos. La presión final fue de 2.800 kPa (28 bar).

40 El aceite biológico final tenía una viscosidad mucho más baja que la obtenida en el Ejemplo 1 a juzgar por la observación a simple vista del flujo. El rendimiento del aceite biológico fue del 49,6 %. A pesar de un bajo contenido alcalino, el rendimiento fue bajo debido a la agregación de hemicelulosa en la etapa de acidificación.

45 EJEMPLO 18 - Adición de catecol como inactivador de iones carbonio o arenio (CAIS) a la composición de licor negro (baja adición)

50 Se repitió el Ejemplo 1 para un licor negro de bajo contenido alcalino (12 g/l de OH⁻), pero sin hidrógeno y con la adición de catecol (proporción en masa de catecol/lignina de 0,2:1). Tras lavar abundantemente el reactor con nitrógeno, se aumentó la temperatura durante 60 minutos hasta alcanzar 220 °C y luego se aumentó aun más hasta 230 °C con un tiempo de residencia de 60 minutos entre 220-230 °C y donde el tiempo de residencia a 230 °C fue de 30 minutos. La presión final fue de 2.800 kPa (28 bar).

55 El aceite biológico final tenía una viscosidad mucho más baja que la obtenida en el Ejemplo 1 a juzgar por la observación a simple vista del flujo. El rendimiento del aceite biológico fue del 93 %. No se observó agregación en la etapa de acidificación, lo que explica el mayor rendimiento.

60 EJEMPLO 19- Adición de tolueno como inactivador de iones carbonio o arenio (CAIS) a la composición de licor negro

65 Se repitió el Ejemplo 1 para un licor negro de bajo contenido alcalino (12 g/l de OH⁻), pero sin hidrógeno y con la adición de tolueno (proporción en masa de tolueno/lignina de 0,5:1). Tras lavar abundantemente el reactor con nitrógeno, se aumentó la temperatura durante 60 minutos hasta alcanzar 220 °C y luego se aumentó aun más hasta 230 °C con un tiempo de residencia de 60 minutos entre 220-230 °C y donde el tiempo de residencia a 230 °C fue de 30 minutos. La presión final fue de 3.900 kPa (39 bar).

El aceite biológico final tenía una viscosidad inferior a la obtenida en el Ejemplo 1 a juzgar por la observación a simple vista del flujo. El rendimiento del aceite biológico fue del 52 %.

5 EJEMPLO 20 - Catalizadores homogéneos (alcalinos) y heterogéneos

Se diluyeron 128,6 g de licor negro de bajo contenido alcalino (12 g/l de OH⁻) con 55 ml de agua desionizada y un catalizador heterogéneo, se añadió 5 % de paladio sobre carbono (proporción en masa de Pd/C:lignina de 0,43:1). Tras lavar el reactor primero con nitrógeno y luego con hidrógeno, seguido de la presurización del reactor con 10 3.000 kPa (30 bar) de hidrógeno, se aumentó la temperatura durante 60 minutos hasta los 220 °C y luego se aumentó aun más hasta 230 °C con un tiempo de residencia de 60 minutos entre 220-230 °C y donde el tiempo de residencia a 230 °C fue de 30 minutos. La presión final tras la reacción fue de 4.000 kPa (40 bar). Esto significa que se consumieron 1.800 kPa (18 bar) de hidrógeno durante este proceso, lo que indica una importante hidrogenólisis.

15 Se separó el catalizador heterogéneo por filtración y se acidificó el líquido. Durante la etapa de acidificación, se produjo cierta agregación. Estos agregados fueron disueltos posteriormente por el disolvente acetato de etilo. La siguiente separación de fases fue instantánea.

20 El aceite biológico final tenía una viscosidad mucho más baja que la obtenida en el Ejemplo 1 a juzgar por la observación a simple vista del flujo. El rendimiento del aceite biológico fue del 99 % siguiendo el procedimiento de elaboración dado en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 21 - Catalizadores homogéneos (alcalinos) y heterogéneos y cocción en 2 fases (licor negro/disolvente)

25 Se diluyeron 129,9 g de licor negro de bajo contenido alcalino (12 g/l de OH⁻) con 55 ml de una solución acuosa al 20 % en peso de Na₂SO₄ y se añadieron al catalizador de Pd/C sin lavar usado en el Ejemplo 20. La proporción en masa de Pd/C:lignina fue de 0,33. Se añadieron 23 ml de tolueno (proporción en masa de tolueno:lignina de 1:1) al reactor proporcionando un proceso de cocción en 2 fases.

30 Tras lavar el reactor primero con nitrógeno y luego con hidrógeno, seguido de la presurización del reactor con 3.200 kPa (32 bar) de hidrógeno, se aumentó la temperatura durante 60 minutos hasta los 220 °C y luego se aumentó aun más hasta 230 °C con un tiempo de residencia de 60 minutos entre 220-230 °C y donde el tiempo de residencia a 230 °C fue de 30 minutos. La presión final tras la reacción fue de 7.000 kPa (70 bar). La presión después del enfriamiento era de 3.000 kPa (30 bar), indicando un consumo de hidrógeno de 200 kPa (2 bar) y algo de hidrogenólisis.

35 Se separó el catalizador heterogéneo por filtración y el rendimiento del aceite biológico fue del 99 % siguiendo el procedimiento de tratamiento dado en el Ejemplo 1. El aceite biológico final tenía una viscosidad mucho más baja que la obtenida en el Ejemplo 1 a juzgar por la observación a simple vista del flujo.

40 EJEMPLO 22 -hidrógeno y tiempo de residencia de 60 minutos

Se diluyó licor negro (contenido de sólidos del 41 % en peso, contenido de lignina de 190 g/l) en proporción del 75 % de agua con respecto al volumen de licor negro, y se usó como materia prima. Se calentó previamente la materia prima hasta la temperatura del reactor, 220 °C, en un tanque mezclador. Antes del reactor, la materia prima se filtró a través de un filtro de 10 micrómetros para retirar las partículas más grandes.

La longitud del reactor era de 580 mm y el diámetro interno era de 4,1 mm. El reactor se cargó con carga inerte en forma de polvo de cuarzo (100-350 µm) en un volumen de 7,66 ml. El reactor se presurizó con nitrógeno para una 50 prueba de estanqueidad.

Se añadió hidrógeno a la alimentación de líquido a un caudal constante de 3,5 l/h (condiciones STP). El flujo másico de la carga de líquido fue de 7,2 g/h (6,29 ml/h), lo que proporcionó una relación de flujo de la carga de hidrógeno/líquido (denominada GTL) de 556 l/l (condiciones STP). La presión en el reactor fue de 10.000 kPa (100 bar). El tiempo de residencia en el reactor fue de 60 minutos. Se pasó la materia prima a través del reactor durante 72 h sin indicación de formación de coque.

Tras pasarlo a través del reactor, el material se recogió en un condensador y se enfrió hasta alcanzar una temperatura de 30-40 °C, muy por debajo del punto de ebullición del disolvente polar añadido posteriormente en forma de acetato de etilo. El material que pasó a través del reactor y del condensador se transfirió a un vaso de precipitados, y luego se acidificó a pH 4-5 mediante H₂SO₄ concentrado a 30-40 °C durante la agitación. La acidificación condujo a la precipitación de la parte de la lignina que no se había despolimerizado en el reactor. Esto produjo una suspensión que contenía precipitado de lignina no despolimerizada.

65 Después de la acidificación con acetato de etilo, se añadió un disolvente polar en exceso del aceite biológico dentro de la suspensión en el vaso de precipitados. La adición de un disolvente polar inició un proceso de separación que

condujo a la extracción de una fase de disolvente/aceite (A) en el tanque separador 1) del resto del material. Durante la extracción, la fase acuosa se separó en una fase (B) que contenía lignina precipitada no despolimerizada ubicada entre la fase superior de aceite y una fase inferior (C) que contenía agua, monómeros solubles en agua y ácidos orgánicos. Sin agitación en el tanque separador, esta separación trifásica tarda de 1,5 a 2 horas. La separación puede acelerarse mediante agitación suave. Bajo agitación, se logró una buena separación en 20 minutos.

El disolvente polar (acetato de etilo) se separó del aceite biológico mediante un evaporador rotatorio a 30 °C y 6,5 kPa (65 mbar) y el tiempo de evaporación se ajustó a 20 minutos. El rendimiento del aceite biológico se basó en la masa de lignina añadida al reactor, calculada gravimétricamente, ignorando el pequeño contenido de hemicelulosa en el licor negro y su contribución al aceite biológico en forma de ácidos orgánicos.

El rendimiento del aceite biológico fue del 59 %. El balance de masa se determinó como el flujo másico del material líquido que salía del reactor dividido entre el flujo másico de carga que entraba en el reactor. El balance de masa fue del 78 %. El volumen de los productos gaseosos se midió mediante un contador de gas que condujo a una estimación del contenido de agua en los productos gaseosos. El contenido de agua fue del 11,8 %. El índice de acidez total (TAN) fue de 106 mg de KOH/g de aceite.

EJEMPLO 23 - sin hidrógeno y tiempo de residencia 30 minutos

El ejemplo 1 se repitió sin aplicación de hidrógeno y con un tiempo de residencia más corto, de 30 minutos. Se pasó la materia prima a través de un reactor más corto de 290 mm que tenía un diámetro interno de 4,1 mm. El reactor se cargó con carga inerte en forma de polvo de cuarzo (100-350 µm) en un volumen de 3,83 ml. No se observó indicación de formación de coque durante 48 h. El rendimiento del aceite biológico fue del 55 % y el balance de masa fue del 85 %. El balance de masa fue mayor que en el Ejemplo 1, ya que no hubo pérdida de agua a través de productos gaseosos. El TAN fue de 111 mg de KOH/g de aceite.

EJEMPLO 24

Se diluyó un licor negro (contenido de sólidos del 41 % en peso, contenido de lignina de 190 g/l) con agua y se usó como materia prima. El volumen de agua era del 75 % del volumen del licor negro. Se calentó previamente la materia prima hasta la temperatura del reactor, 240 °C, en el tanque mezclador. Antes del reactor, la materia prima se filtró a través de un filtro de 10 micrómetros para retirar las partículas más grandes.

La longitud del reactor fue de 290 mm y el diámetro interno fue de 4,1 mm. El reactor se cargó con carga inerte, polvo de cuarzo (100-350 µm). El volumen cargado fue de 3,83 ml. El reactor se presurizó con nitrógeno para una prueba de estanqueidad. Se añadió hidrógeno a la alimentación de líquido a un caudal constante de 3,5 l/h (condiciones STP). El flujo másico de la carga de líquido fue de 7,2 g/h (6,29 ml/h), lo que proporcionó una relación de flujo de la carga de hidrógeno/líquido (denominada GTL) de 556 l/l (condiciones STP). La presión en el reactor fue de 15.000 kPa (150 bar). El tiempo de residencia en el reactor fue de 30 minutos. Se pasó la materia prima a través del reactor durante 48 h sin indicación de formación de coque. El rendimiento del aceite biológico fue del 73 %.

El balance de masa se determinó como el flujo másico del material líquido que salía del reactor dividido entre el flujo másico de carga que entraba en el reactor. El balance de masa fue del 89 %. El volumen de los productos gaseosos se midió mediante un contador de gas que condujo a una estimación del contenido de agua en los productos gaseosos. El contenido de agua fue del 11,3 %. El TAN fue de 106 mg de KOH/g de aceite.

EJEMPLO 25

Se repitió el Ejemplo 3 con una temperatura del reactor de 250 °C y a esta temperatura. hubo formación de coque tras 4 h como se muestra por una presión creciente del reactor. El TAN fue de 108 mg de KOH/g de aceite.

EJEMPLO 26

Se diluyó un licor negro (contenido de sólidos del 41 % en peso, contenido de lignina de 190 g/l) con agua y se usó como materia prima. El volumen de agua era del 75 % del volumen del licor negro. Se calentó previamente la materia prima hasta la temperatura del reactor, 200 °C, en el tanque mezclador. Antes del reactor, la materia prima se filtró a través de un filtro de 10 micrómetros para retirar las partículas más grandes.

El reactor se presurizó con nitrógeno para una prueba de estanqueidad. La longitud del reactor era de 330 mm y el diámetro interno era de 4,0 mm. El reactor se cargó con un catalizador sólido en una proporción en masa de 1:1 de material de carga de cuarzo inerte (100-350 µm) a un volumen total de 4,15 ml. El catalizador sólido fue Pt/C, (5 % de platino en carbón activo). Se añadió hidrógeno a la alimentación de líquido a un caudal constante de 3,5 l/h (condiciones STP). El flujo másico de la carga de líquido fue de 7,2 g/h (6,29 ml/h), lo que proporcionó una relación de flujo de la carga de hidrógeno/líquido (denominada GTL) de 556.

La presión en el reactor fue de 5.000 kPa (50 bar). El tiempo de residencia en el reactor fue de 30 minutos. Se pasó la

materia prima a través del reactor y mostró evidencias de formación de coque tras 12 h de funcionamiento.

El rendimiento del aceite biológico fue del 53 %. El balance de masa se determinó como el flujo másico del material líquido que salía del reactor dividido entre el flujo másico de carga que entraba en el reactor. El balance de masa fue del 76 %. El TAN fue de 108 mg de KOH/g de aceite.

EJEMPLO 27

Se diluyó un licor negro (contenido de sólidos del 41 % en peso, contenido de lignina de 190 g/l) con agua y se usó como materia prima. El volumen de agua era del 75 % del volumen del licor negro. Se calentó previamente la materia prima hasta la temperatura del reactor, 240 °C, en el tanque mezclador (Figura 1). Antes del reactor, la materia prima se filtró a través de un filtro de 10 micrómetros para retirar las partículas más grandes. El reactor se presurizó con nitrógeno para una prueba de estanqueidad.

La longitud del reactor era de 330 mm y el diámetro interno era de 4,0 mm. El reactor se cargó con un catalizador sólido, en una proporción en masa de 1:1 de material de carga de cuarzo inerte (100-350 µm) a un volumen total de 4,15 ml. El catalizador sólido fue Pt/ZrO₂, (1 % de platino en circonia). Se añadió hidrógeno a la alimentación de líquido a un caudal constante de 3,5 l/h (condiciones STP). El flujo másico de la carga de líquido fue de 7,2 g/h (6,29 ml/h), lo que proporcionó una relación de flujo de la carga de hidrógeno/líquido (denominada GTL) de 556. La presión en el reactor fue de 10.000 kPa (100 bar). El tiempo de residencia en el reactor fue de 30 minutos. Se pasó la materia prima a través del reactor y no mostró formación de coque de acuerdo con la presión del reactor.

El rendimiento del aceite biológico fue del 28 %. El balance de masa se determinó como el flujo másico del material líquido que salía del reactor dividido entre el flujo másico de carga que entraba en el reactor. El balance de masa fue del 28 %.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir de manera continua aceite biológico que comprende las etapas de

a) formar una composición de licor negro en un tanque de mezcla (T) mediante la mezcla de

- licor negro de Kraft,
- agente acidificante (AA1), en una cantidad suficiente para ajustar la concentración de iones hidróxido del licor negro a 1-40 g/l, preferentemente, 5-15 g/l basándose en el volumen de licor negro;

b) introducir la composición de licor negro en un reactor (R), aplicando una presión de 500-15.000 kPa (5-150 bar) de H₂ o H₂/CO y una relación de flujo de hidrógeno/composición de licor negro de 50-3.000 l/l, preferentemente, de 100-600 l/l, y hacer reaccionar la composición de licor negro

- a 220-350 °C durante 10-120 minutos, preferentemente, 30-60 minutos en ausencia de un catalizador sólido;
 - a 180-240 °C durante 10-120 minutos, preferentemente, 30-60 minutos, en presencia de un catalizador sólido,
- provocando de este modo la despolimerización de la lignina en la composición de licor negro;

c) enfriar la composición a una temperatura por debajo del punto de ebullición de un disolvente que se añadirá en una etapa posterior;

d) acidificar la composición añadiendo uno o más agentes acidificantes (AA2) hasta alcanzar un pH de 4-5;

e) añadir un disolvente (S) a la composición, para extraer aceite de la composición;

f) separar la composición mediante separación de fases en una primera etapa de separación (S1) en

- una fase oleosa (A) que comprende disolvente, aceite y ácidos orgánicos,
- una primera fase acuosa (B) que comprende agua, sales y sólidos de lignina no despolimerizada,
- una segunda fase acuosa (C1) que comprende agua y sales;

g) filtrar (F2) la primera fase (A) para eliminar cualquier partícula;

h) desalar la primera fase (A) filtrada

i) lavándola mediante la adición de agua y separando mediante la separación de fases en una segunda etapa de separación (S2) en

- una fase oleosa (D) que comprende disolvente,
- una tercera fase acuosa (C2) que comprende sales; o

ii) añadiendo material adsorbente y/o absorbente o material de intercambio iónico, o combinaciones de los mismos;

i) evaporar (E2) el disolvente comprendido en la fase oleosa (D), obteniéndose así un aceite biológico;

j) reciclar el disolvente evaporado de la etapa i) a la etapa e).

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el agua de una o más de la primera fase acuosa (B), la segunda fase acuosa (C1) o la tercera fase acuosa (C2) se añade en la etapa a), diluyendo el volumen de licor negro en un 25-100 % basado en el volumen inicial de licor negro, teniendo dicha agua una concentración de sal del 5-30 % en peso basado en el peso del agua.

3. El proceso de la reivindicación 1, en donde se añade sal después de la reacción en la etapa b), en forma de sal en partículas, preferentemente, sulfato de sodio y/o cenizas de filtro eléctrico, o en forma de agua de una o más de la primera fase acuosa (B), la segunda fase acuosa (C1) y la tercera fase acuosa (C2), teniendo dicho agua una concentración de sal del 5-30 % en peso basado en el peso del agua.

4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el disolvente añadido en la etapa e) es no miscible con agua, y tiene una densidad inferior a la de la primera y la segunda fase acuosa (B, C1), y es preferentemente un disolvente polar, más preferentemente, uno cualquiera de entre acetato de etilo, metil isobutil cetona (MIBK), metil-tetrahidrofurano y alcohol bencílico, o combinaciones de los mismos, en donde el disolvente (S) añadido en la etapa e) tiene preferentemente una temperatura de 20-50 °C.

5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el disolvente (S) se añade en la etapa e) en exceso a la masa de aceite biológico contenido en la composición.

6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el agente acidificante (AA1) añadido en la etapa a) y el agente acidificante (AA2) añadido en la etapa d), respectivamente, son uno cualquiera de entre CO₂,

H₂S, SO₂, ácido sulfúrico o agua de proceso ácido con pH 1-3, o combinaciones de los mismos.

7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde los agentes acidificantes (AA2) añadidos en la etapa d) se añaden sucesivamente durante un período de tiempo de 45-60 minutos.

8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde un inactivador de iones carbonio y/o arenio y/o un lubricante, y/o un inactivador de radicales, y/o un agente de transferencia de átomos de oxígeno (OTA), o combinaciones de los mismos, se añade a la composición de licor negro en la etapa a),

- siendo dicho inactivador de iones carbonio y/o arenio preferentemente uno cualquiera de entre fenol, 2-naptol, catecol, metil-catecol, timol, anisol, guayacol, cresol, tolueno, *o*-, *m*-, *p*-xileno y *p*-cimeno, o combinaciones de los mismos;

- siendo dicho lubricante preferentemente uno cualquiera de entre tolueno, *o*-, *m*-, *p*-xileno, *p*-cimeno, gasolina y diésel, o combinaciones de los mismos;

- siendo dicho inactivador de radicales preferentemente uno cualquiera de entre estilbeno, tal como piceatanol, metil-piceatanol y resveratrol, o combinaciones de los mismos; y

- siendo dicho agente de transferencia de átomos de oxígeno (OTA) preferentemente uno cualquiera de entre antraquinona, taninos derivados de flavonas, taninos con unidades flavonoides que contienen un átomo de carbono carbonílico, menadiona y quercetina, o combinaciones de los mismos.

9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde se añade polvo de lignina a la composición de licor negro en la etapa a), preferentemente, en una cantidad del 40-200 % en peso del contenido de lignina del licor negro, más preferentemente, en una cantidad del 50-100 % en peso.

10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la etapa de separación de fases f) se inicia por agitación a 1-10 rpm, preferentemente, a 4-5 rpm durante 5-30 segundos, y se deja que continúe sin agitación durante 15-30 minutos, o se realiza con agitación continua a 1-10 rpm, preferentemente, a 4-5 rpm.

11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde una o más de la primera fase acuosa (B), la segunda fase acuosa (C1) y la tercera fase acuosa (C2) se llevan a una etapa de evaporación (E1), en la que se evapora cualquier disolvente comprendido en el agua, y se devuelven a la etapa e).

12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde el aceite biológico, tras la etapa i), tiene un contenido de sal de 0-10 ppm.

13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde la primera fase acuosa (B) que comprende agua, sales y sólidos de lignina no despolimerizada se filtra (F3) para separar la lignina no despolimerizada del agua, y se seca la lignina no despolimerizada separada, obteniéndose polvo de lignina.

14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde el aceite biológico tras la etapa i) se somete a destilación o destilación reactiva (DT1), mediante lo que los monómeros aromáticos contenidos en el aceite biológico se separan y se devuelven al proceso y se añaden a la composición de licor negro en la etapa a) como un inactivador de iones carbonio o arenio.

15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en donde agua de la tercera fase acuosa (C2) que se separa de la segunda etapa de separación (S2) se somete a un lavado prolongado con agua, que comprende

- añadir Na₂SO₄ o cenizas de filtro eléctrico al agua de la tercera fase acuosa (C2) en una cantidad suficiente para dar una solución saturada;

- separar la solución saturada mediante separación de fases en una fase de disolvente (S) y una fase acuosa saturada de sal (Cs);

- separar la fase de disolvente mediante destilación (DT2), de modo que el disolvente y los ácidos orgánicos (OA) y los monómeros aromáticos (AM) se separen entre sí;

- separar el Na₂SO₄ o la ceniza del filtro eléctrico de la fase acuosa saturada de sal (Cs) mediante filtración (F4).

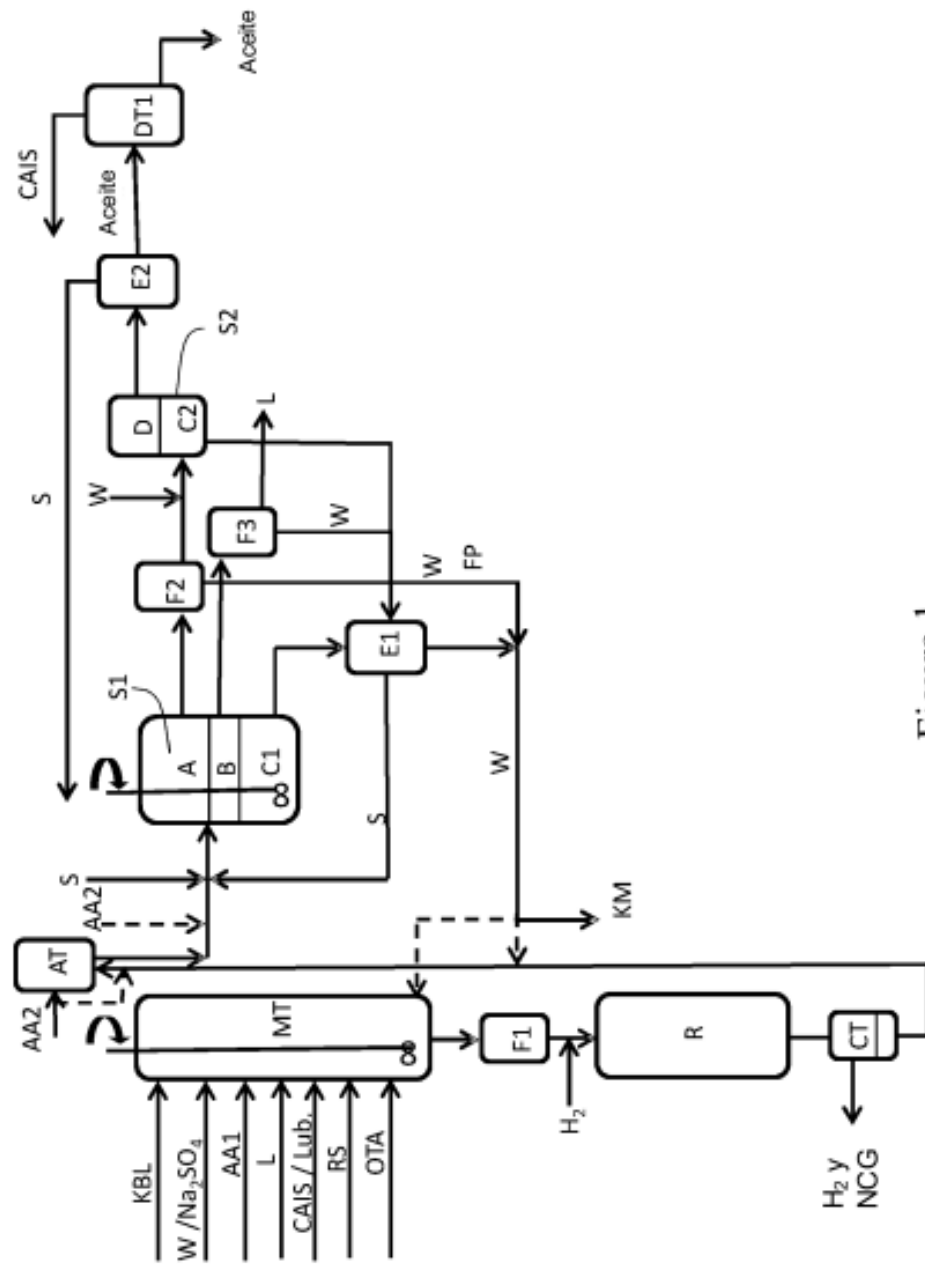


Figura 1

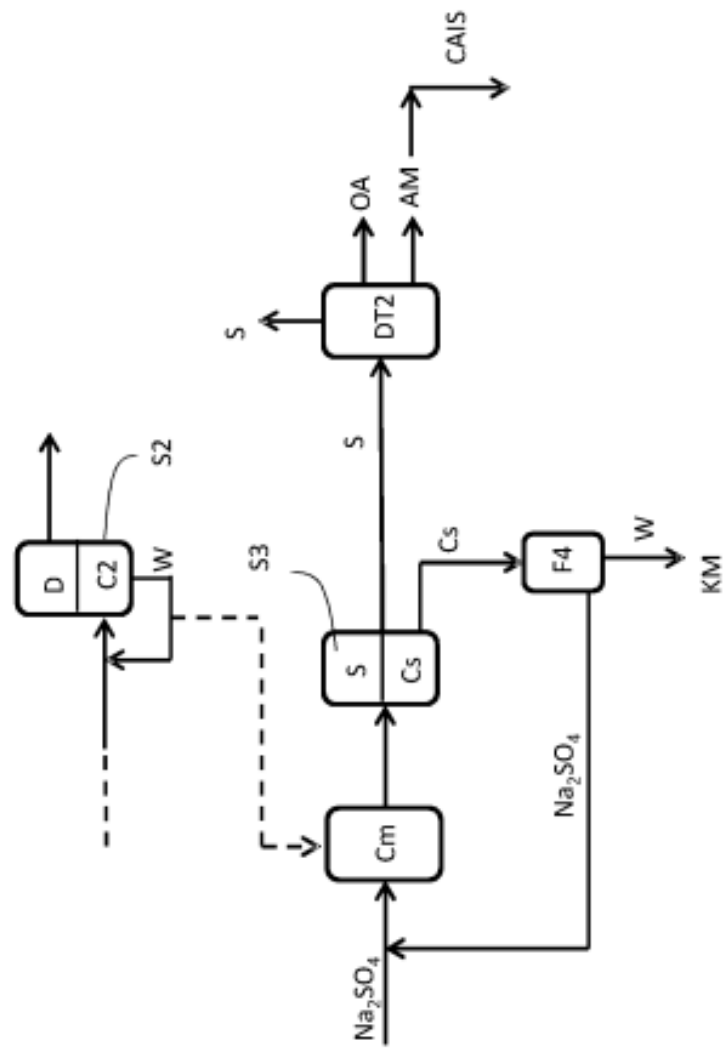


Figura 2