

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 917 384**

51 Int. Cl.:

C08G 63/16 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2014** **PCT/EP2014/002373**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015** **WO15028156**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2014** **E 14780408 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2022** **EP 3041879**

54 Título: **Composiciones de etilenglicol de origen biológico para botellas de poliéster**

30 Prioridad:

02.09.2013 IT TO20130711

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

08.07.2022

73 Titular/es:

VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT

72 Inventor/es:

RIVAS TORRES, BEATRIZ;
GIORDANO, DARIO;
GHISOLFI, GUIDO;
BERNARDI, MARCO;
TODARO, DANIELA;
BOZZANO, IRENE y
CRIPPA, TOMMASO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 917 384 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

Composiciones de etilenglicol de origen biológico para botellas de poliéster

5 ANTECEDENTES

El etilenglicol es un poliol orgánico que tiene la estructura denominada por la IUPAC 1,2-dihidroxietano. El etilenglicol se usa en numerosos procesos industriales; en particular, es una materia prima clave en la producción de poliésteres tales como tereftalato de polietileno (PET), que se usan ampliamente en la fabricación de productos que incluyen, pero no se limitan a, resinas, preformas y envases. El término "PET" se refiere a tereftalato de polietileno, sus copoliésteres y las combinaciones de los mismos en cualquier forma, incluyendo copos de PET, microgránulos y PET reciclado. El término "envasado" se refiere, pero no se limita a, envasado de PET usado para envasar productos alimenticios, refrescos, bebidas alcohólicas, detergentes, cosméticos, productos farmacéuticos y aceites comestibles tales como recipientes de PET (incluyendo botellas) y envasado secundario de PET, que se usa habitualmente para organizar y asegurar con fines de transporte, presentación, y almacenamiento de recipientes de PET, así como para publicitar el producto contenido en el mismo.

El uso de PET para preparar numerosos artículos de envasado requiere una excelente combinación de propiedades mecánicas, de claridad y de barrera de gases. De ese modo, las especificaciones técnicas de las materias primas usadas en la fabricación de PET son particularmente restrictivas, específicamente en términos de transparencia en el intervalo de longitudes de onda visible y ultravioleta.

En la actualidad, el etilenglicol usado en la fabricación de PET se obtiene de fuentes petroquímicas; el proceso puede implicar la hidratación de óxido de etileno, preparado por oxidación de etileno. El etilenglicol de origen petroquímico satisface las especificaciones técnicas (tales como pureza y propiedades ópticas) y los requisitos industriales en términos de disponibilidad y coste.

Dado que el coste, la disponibilidad y las preocupaciones medioambientales del petróleo se están convirtiendo en problemas importantes, existe un interés cada vez mayor en reemplazar el etilenglicol de fuentes petroquímicas por etilenglicol de origen biológico obtenido a partir de materias primas renovables.

El documento de Patente US20100028512A1 desvela métodos para preparar PET de origen biológico y, en particular, para producir PET de origen biológico a partir de al menos un componente de PET de origen biológico, en donde el componente de PET de origen biológico puede ser monoetilenglicol (MEG). De acuerdo con algunos de los métodos desvelados, MEG se refina a partir de melaza de azúcar de caña, almidón de maíz, cáscaras de frutas, y corrientes residuales agrícolas. De acuerdo con otra realización, la melaza de azúcar de caña se fermenta para producir etanol, que se refina a etileno y a continuación el etileno se refina a MEG, al menos un polietileno y una combinación de los mismos. Dado que el proceso comprende numerosas etapas de conversión, se espera que el coste final del etilenglicol no sea competitivo con el del etilenglicol de otras fuentes, incluso aunque la pureza del MEG pueda satisfacer las especificaciones técnicas para envasado de PET. De ese modo, el documento de Patente US20100028512A1 solo enseña el uso de una corriente de MEG de origen biológico puro para producir PET de origen biológico y no desvela una composición de origen biológico que comprende etilenglicol adecuada para productos de envasado de PET.

Se conoce en la técnica que el etilenglicol de origen biológico puede obtenerse a partir de una fuente de biomasa lignocelulósica por conversión de los carbohidratos contenidos en la misma. En primer lugar, los carbohidratos complejos se convierten en azúcares simples, que a continuación pueden convertirse en moléculas de peso molecular inferior para formar compuestos que pertenecen a la familia de los glicoles o polioles. La conversión por hidrocrqueo se produce habitualmente en presencia de agua, hidrógeno y un catalizador inorgánico. Todos estos procesos catalíticos no producen etilenglicol de origen biológico como único producto de reacción, sino que en su lugar el etilenglicol de origen biológico es un componente de una mezcla que comprende numerosos polioles. En general, las mezclas de polioles desveladas que comprenden etilenglicol no satisfacen los requisitos para producir PET para productos de envasado. En concreto, la presencia de numerosos polioles reduce drásticamente la transparencia de la mezcla.

El documento de Patente US8198486 desvela métodos para generar propilenglicol, etilenglicol y otros polioles, dioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes a partir de biomasa. Los métodos implican hacer reaccionar una parte de una corriente acuosa de una solución de materia prima de biomasa sobre un catalizador en condiciones de reforma en fase acuosa para producir hidrógeno, y a continuación hacer reaccionar el hidrógeno y la solución de materia prima acuosa sobre un catalizador para producir una mezcla genérica de propilenglicol, etilenglicol y otros polioles, dioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes.

El documento de Patente US20110312051 desvela un proceso para generar al menos un poliol a partir de una materia prima que comprende sacáridos realizado de forma continua o discontinua. El proceso implica poner en contacto hidrógeno, agua y una materia prima que comprende sacáridos con un sistema catalizador para generar una corriente de efluente que comprende al menos un poliol y recuperar el poliol de la corriente de efluente. El poliol puede seleccionarse entre el grupo que consiste en etilenglicol y propilenglicol.

El documento de Patente US2008103340 desvela una composición que comprende un producto hidrogenólisis que comprende una mezcla de propilenglicol, etilenglicol y uno o más de metanol, 2-propanol, glicerol, ácido láctico, ácido glicérico, butanodiol, lactato sódico y glicerato sódico. La mezcla de productos hidrogenólisis puede estar al menos parcialmente purificada mediante un método de purificación antes de usarse como reemplazo, total o parcial, de glicoles derivados del petróleo. De acuerdo con ciertas realizaciones, el producto hidrogenólisis al menos parcialmente purificado puede usarse como reemplazo para propilenglicol o etilenglicol derivado del petróleo.

En las solicitudes citadas, no se hace ninguna referencia específica a una composición que comprenda etilenglicol adecuado para productos de envasado de PET.

De acuerdo con la técnica anterior, la mezcla de polioles puede procesarse a continuación para producir corrientes de glicoles puras o casi puras. Dado que el proceso de purificación/separación de una mezcla de numerosos polioles que tienen propiedades químicas y físicas similares es crítico, añade un coste adicional al producto final, que podría ser pertinente para permitir la aplicabilidad real de la composición de origen biológico en aplicaciones de envasado de PET. A modo de ejemplo, el documento de Patente WO2008057317 desvela un proceso para separar etilenglicol o propilenglicol de mezclas que contienen etilenglicol o propilenglicol y otros polioles usando compuestos polares. La solicitud también desvela un propilenglicol de origen biológico aislado o purificado, un etilenglicol de origen biológico aislado o purificado, o una combinación de los mismos, que tiene menos de un 0,2 por ciento en peso de 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol o una combinación de los mismos. El documento de Patente WO 2007/014646 A2 desvela una resina de poliéster preparada partir de una composición que comprende una pluralidad de dioles que comprende etilenglicol, y al menos un alcan-1,2-diol. Las composiciones se usan en la fabricación de botellas de poliéster.

SUMARIO DE LA INVENCION

La invención se refiere a una botella de poliéster o preforma de poliéster como se enumera en la reivindicación 1.

Se desvela una composición que comprende una pluralidad de dioles que comprende etilenglicol, y dioles seleccionados entre el grupo de dioles que tiene una fórmula de $C_nH_z(OH)_2$, donde n es el número total de carbonos y es un número entero en el intervalo de 3 a 20, z es un número entero en el intervalo de 0 a 2n, y C1 y C2 están unidos cada uno a un OH y el número de moles de etilenglicol y el número de moles de dioles seleccionados entre el grupo de dioles que tiene una fórmula de $C_nH_z(OH)_2$ suman un 100 % en moles de la pluralidad de dioles. La composición está sustancialmente exenta de dioles que absorben luz a una longitud de onda de 275 nm, de modo que el porcentaje de transmisión de luz de la composición a una longitud de onda de 275 nm sea mayor que un 40 %, preferentemente mayor que un 50 %, más preferentemente mayor que un 60 %, incluso más preferentemente mayor que un 70 %, incluso aún más preferentemente mayor que un 80 %, lo más preferentemente mayor que un 90 % e incluso lo más preferentemente mayor que un 95 %.

También se desvela que la pluralidad de dioles puede comprender además al menos un diol cíclico de fórmula $C_mH_x(OH)_2$, donde m es el número total de átomos de carbono y es un número entero mayor que 4 y $x = 2m - 2$.

Además, se desvela que la cantidad porcentual molar de etilenglicol en la pluralidad de dioles puede ser mayor que un valor seleccionado entre el grupo que consiste en 80 %, 85 %, 90 %, 95 % y 98 %.

También se desvela que al menos un diol de fórmula $C_nH_z(OH)_2$ puede seleccionarse además entre el grupo que consiste en 1,2-propilenglicol, 1,2-butanodiol y 1,2-pentanodiol.

Además, se desvela que el 1,2-propilenglicol puede estar presente en menos de un valor seleccionado entre el grupo que consiste en 15 %, 12 %, 10 %, 7 %, 5 %, 3 % y 2 % en moles de la pluralidad de dioles.

También se desvela que el 1,2-butanodiol puede estar presente en menos de un valor seleccionado entre el grupo que consiste en 10 %, 8 %, 5 %, 3 %, 2 % y 1 % en moles de la pluralidad de dioles.

Además, se desvela que el 1,2-pentanodiol puede estar presente en menos de un valor seleccionado entre el grupo que consiste en 5 %, 4 %, 3 %, 2 % y 1 % en moles de la pluralidad de dioles.

También se desvela que la pluralidad de dioles puede comprender además al menos un diol cíclico de fórmula $C_mH_x(OH)_2$, donde m es el número total de átomos de carbono y es un número entero mayor que 4 y $x = 2m - 2$, y C1 y C2 están unidos cada uno a un OH, y que el al menos un diol cíclico de fórmula $C_mH_x(OH)_2$ está presente preferentemente en menos de un valor seleccionado entre el grupo que consiste en 2 %, 1,5 %, 1 %, 0,5 %, 0,3 % y 0,2 % en moles de la pluralidad de dioles.

Además, se desvela que el al menos un diol cíclico de fórmula $C_mH_x(OH)_2$ se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en 1,2-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol y 1,2-cicloheptanodiol.

También se desvela que el porcentaje de transmisión de luz de la pluralidad de dioles a una longitud de onda de

275 nm puede ser mayor que un valor seleccionado entre el grupo que consiste en 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % y 95 %.

Además, se desvela que al menos un 25 %, preferentemente al menos un 50 %, más preferentemente al menos un 75 % de la pluralidad de dioles puede estar comprendido por dioles de origen biológico obtenidos a partir de la conversión de una corriente de materia prima de biomasa lignocelulósica, y que la pluralidad de dioles puede comprender etilenglicol derivado del petróleo.

También se desvela que el porcentaje de transmisión de luz de los dioles de origen biológico a una longitud de onda de 275 nm puede ser menor que el porcentaje de transmisión de luz de la pluralidad de dioles a una longitud de onda de 275 nm.

Además, se desvela que toda la pluralidad de dioles puede estar comprendida por dioles de origen biológico obtenidos a partir de la conversión de una corriente de materia prima de biomasa de origen lignocelulósico.

También se desvela que al menos una parte de la pluralidad de dioles obtenida a partir de la conversión de una corriente de materia prima de biomasa lignocelulósica puede haberse obtenido a partir de una corriente líquida que comprende azúcares C5 y C6 solubilizados, que se ha retirado de la corriente de materia prima de biomasa lignocelulósica y la cantidad de azúcares C5 solubilizados en la corriente líquida es mayor que la cantidad de azúcares C6 solubilizados.

Además, se desvela que la composición desvelada puede usarse para producir una resina de poliéster.

También se desvela que el poliéster puede comprender restos ácidos y al menos un 85 % en moles de los restos ácidos se obtiene a partir de ácido tereftálico o su éster de dimetilo.

Además, se desvela que la resina de poliéster puede usarse para producir una botella de poliéster.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 muestra el gráfico de transmitancia óptica en el intervalo UV y visible de una muestra de control (etilenglicol derivado del petróleo) y dos muestras de origen biológico de acuerdo con la composición desvelada.

DESCRIPCIÓN

De acuerdo con un aspecto de la invención, se desvela una composición que comprende una pluralidad de dioles que tiene una alta transmitancia óptica en las bandas ópticas ultravioleta y visible. En particular, la transmitancia óptica es tal que la composición puede usarse para producir un poliéster con excelentes propiedades ópticas, como se requiere para aplicaciones de envasado.

Los dioles de la pluralidad de dioles son dioles de origen biológico. Por tanto, también se desvela que pueden prepararse preformas de poliéster y botellas de poliéster a partir de una resina de poliéster obtenida a partir de unidades de dioles, que comprenden una pluralidad de dioles de origen biológico, teniendo dicha pluralidad una alta transmitancia óptica en las bandas ópticas ultravioleta y visible. La transmitancia óptica de la pluralidad de dioles de origen biológico es tal que la pluralidad de dioles de origen biológico puede usarse para producir una resina de poliéster con excelentes propiedades ópticas, como se requiere para aplicaciones de envasado, en particular para preparar preformas y botellas.

La pluralidad de dioles de la composición desvelada comprende etilenglicol, y dioles de fórmula general $C_nH_z(OH)_2$, en donde hay un grupo OH unido a C1 y C2, que son los dos primeros átomos de carbono de la molécula de diol, de acuerdo con la representación estándar de la química orgánica. En la fórmula, z es un número entero en el intervalo de 0 a 2n. En la presente divulgación, estos dioles se indicarán como 1,2-dioles. Incluso aunque las moléculas de 1,2-diol pudieran comprender un alto número de átomos de carbono n, la pluralidad de dioles comprende preferentemente 1,2-dioles con un número n bajo, tal como 1,2-propilenglicol, 1,2-butanodiol y 1,2-pentanodiol.

La composición desvelada está sustancialmente exenta de dioles que absorben una cantidad significativa de luz en las bandas ópticas ultravioleta y visible. Por consiguiente, la pluralidad de dioles también está sustancialmente exenta de dioles que absorben una cantidad significativa de luz en las bandas ópticas ultravioleta y visible.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la pluralidad de dioles, que incluiría los dioles de origen biológico, si estuvieran presentes, puede comprender también dioles cíclicos representados por la fórmula $C_mH_x(OH)_2$, en donde el número de carbonos m es mayor que 4 y $x = 2m - 2$. Las moléculas de diol cíclico contienen preferentemente un bajo número de átomos de carbono, tales como ciclopentanodioles, ciclohexanodioles y cicloheptanodioles. Preferentemente, hay un grupo OH unido a los dos primeros átomos de carbono de la molécula de diol cíclico. En la presente divulgación, estos dioles se denominarán 1,2-dioles cíclicos.

Los inventores han descubierto sorprendentemente que la pluralidad particular de dioles de la presente divulgación tiene una excelente transmitancia óptica, y que puede usarse para producir un poliéster con propiedades físicas y químicas similares a un poliéster producido con etilenglicol puro. El poliéster puede producirse en forma de una resina que puede convertirse además en una preforma y/o botella, como se describe posteriormente.

5 De acuerdo con un aspecto de la invención, una parte de la pluralidad de dioles puede obtenerse a partir del petróleo. Como se usa en el presente documento, la expresión "derivado del petróleo" se refiere a un producto obtenido o sintetizado a partir de petróleo o una materia prima petroquímica.

10 De acuerdo con otro aspecto de la invención, la pluralidad de dioles de la composición desvelada está comprendida por dioles de origen biológico. Mediante la expresión "de origen biológico" pretende indicarse un producto obtenido o sintetizado a partir de una materia prima biológica de origen renovable tal como, por ejemplo, una materia prima agrícola, forestal, vegetal, bacteriana o animal. La pluralidad de dioles de la composición desvelada también puede consistir en dioles de origen biológico o, alternativamente, un 100 % en peso o en moles de la pluralidad de dioles son dioles de origen biológico.

Un producto de origen biológico difiere del producto derivado del petróleo correspondiente en la abundancia isotópica del carbono contenido. Se conoce en la técnica que existen tres isótopos del carbono (en concreto, ^{12}C , ^{13}C y ^{14}C), y que las proporciones isotópicas de los isótopos de carbono, tales como la proporción isotópica de carbono $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ o la proporción isotópica de carbono $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, son diferentes en los productos derivados del petróleo y los productos de origen biológico debido a los diferentes procesos químicos y fraccionamiento isotópico. Además, el decaimiento radiactivo del radioisótopo de carbono ^{14}C inestable conduce a diferentes proporciones de isótopos en los productos de origen biológico en comparación con los productos derivados del petróleo. Pueden realizarse mediciones de abundancia isotópica, por ejemplo, mediante recuento por centelleo líquido, espectrometría de masas con acelerador, o espectrometría de masas de proporción isotópica de alta precisión.

El contenido de origen biológico puede verificarse mediante el método estándar de radioisótopos internacional D6866 de ASTM. El método estándar de radioisótopos internacional D6866 de ASTM determina el contenido de origen biológico de un material basándose en la cantidad de carbono de origen biológico en el material o producto como porcentaje del peso (masa) del carbono orgánico total en el material o producto. Los productos de origen biológico tendrán una proporción de isótopos de carbono característica de una composición de origen biológico.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, una parte de la pluralidad de dioles desvelada está comprendida por dioles de origen biológico. La parte restante puede estar comprendida por dioles derivados del petróleo, preferentemente etilenglicol derivado del petróleo. Es decir, la pluralidad de dioles desvelada puede ser una mezcla, o una mixtura, de etilenglicol de origen biológico y 1,2-dioles de origen biológico y etilenglicol derivado del petróleo. Alternativamente, al menos una parte de la pluralidad de dioles comprende dioles de origen biológico, siendo la parte restante etilenglicol derivado del petróleo. Como resultado, las propiedades ópticas de la pluralidad de dioles desvelada dependerán de las propiedades ópticas de las partes de origen biológico y derivada del petróleo. De ese modo, las propiedades ópticas de la parte de origen biológico de la pluralidad de dioles puede ajustarse para satisfacer un objetivo específico, añadiendo, mezclando, mixturando una parte de 1,2-dioles derivados del petróleo, preferentemente etilenglicol.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, los dioles de origen biológico de la pluralidad de dioles desvelada se obtienen a partir de una materia prima lignocelulósica. Una materia prima lignocelulósica comprende glucanos y xilanos, que están compuestos principalmente por azúcares complejos insolubles C6 y C5, respectivamente. Preferentemente, los dioles de origen biológico de la pluralidad de dioles desvelada se obtienen a partir de la conversión de una corriente rica en azúcares C5 solubilizados, ya que los azúcares C5 representan una corriente de bajo valor que puede obtenerse de la biomasa lignocelulósica. A modo de ejemplo, las corrientes ricas en azúcares C5 se producen como producto secundario en la industria de la pulpa y el papel, o pueden producirse sometiendo la materia prima lignocelulósica a un proceso térmico, químico o hidrotérmico. La corriente rica en C5 puede convertirse en una mezcla de polioles mediante un proceso catalítico en presencia de hidrógeno gaseoso. Tal proceso puede comprender una etapa de hidrogenación e hidrogenólisis. A continuación, la mezcla de polioles se acondiciona, o refina, mediante una combinación adecuada de etapas de separación, evaporación y destilación para producir diferentes corrientes de dioles y polioles. Dado que los dioles en una mezcla de polioles tienen propiedades similares tales como, por ejemplo, punto de ebullición similar, obtener corrientes puras puede ser difícil y pueden ser necesarias numerosas etapas de destilación, aumentando de ese modo los costes de equipo y operación.

Los inventores han descubierto que es relativamente sencillo separar una corriente que comprende la pluralidad de dioles de la composición desvelada de la mezcla de polioles, ya que los dioles tienen puntos de ebullición similares que son diferentes de los puntos de ebullición de los polioles restantes en la mezcla.

Los inventores también han descubierto que la pluralidad de dioles de la composición desvelada tiene propiedades físicas y químicas suficientemente similares a los requisitos técnicos del etilenglicol puro para producir una botella de poliéster y/o una preforma de poliéster. De ese modo, de acuerdo con otro aspecto de la invención, la composición desvelada puede reemplazar al menos una parte, preferentemente la totalidad, del etilenglicol derivado del petróleo

usado para producir resinas, preformas y botellas de poliéster.

Dioles de la composición

- 5 La composición desvelada comprende una pluralidad de dioles que son dioles de origen biológico.

10 El etilenglicol es el componente principal de la pluralidad de dioles, ya que la cantidad de etilenglicol, expresada como porcentaje molar con respecto a la pluralidad de dioles, es preferentemente mayor que un 80 %. En realizaciones preferentes, la cantidad molar de etilenglicol es mayor que un 85 %, siendo más de un 90 % más preferente, más de un 95 % incluso más preferente y más de un 98 % el valor más preferente. Como se ha descrito anteriormente, el etilenglicol puede ser derivado del petróleo, de origen biológico, o una mezcla de ambos. Por consiguiente, la cantidad molar de etilenglicol de origen biológico, expresada como porcentaje molar con respecto a la totalidad de los moles de dioles en la pluralidad de dioles, es mayor que un 80 %, siendo mayor que un 85 % más preferente, mayor que un 90 % incluso más preferente, mayor que un 95 % incluso aún más preferente y mayor que un 98 % el valor más preferente.

La composición también puede consistir solo en la pluralidad de dioles. Estos son los dioles que se hacen reaccionar con el diácido o diácidos para producir la resina de poliéster usada en la preforma y botella.

- 20 La pluralidad de dioles comprende además dioles de fórmula general $C_nH_z(OH)_2$, con la prescripción de que haya un grupo OH unido al átomo de carbono C_1 de la molécula de diol y otro grupo OH unido al átomo de carbono C_2 cercano. El número de átomos de carbono puede variar en el intervalo de 3 a 20, y z a es un número entero en el intervalo de 0 a 2n.

- 25 Preferentemente, los dioles tienen un bajo número, n, de átomos de carbono, más preferentemente n es menos de 5 y de ese modo los dioles se seleccionan entre 1,2-propilenglicol, 1,2-butanodiol y 1,2-pentanodiol.

30 En una realización preferente, la pluralidad de dioles comprende 1,2-propilenglicol (3 átomos de carbono por molécula de diol), y la cantidad molar porcentual de 1,2-propilenglicol con respecto a la pluralidad de dioles es preferentemente menos de un 15 %, más preferentemente menos de un 12 %, incluso más preferentemente menos de un 10 %, incluso aún más preferentemente menos de un 7 %, incluso aún más preferentemente menos de un 5 %, lo más preferentemente menos de un 3 %, siendo el valor incluso más preferente menos de un 2 %.

35 En otra realización preferente, la pluralidad de dioles comprende 1,2-butanodiol (4 átomos de carbono por molécula de diol), la cantidad molar porcentual de 1,2-butanodiol con respecto a la pluralidad de dioles es preferentemente menos de un 10 %, más preferentemente menos de un 8 %, incluso más preferentemente menos de un 5 %, incluso aún más preferentemente menos de un 3 %, lo más preferentemente menos de un 2 %, siendo el valor incluso más preferente menos de un 1 %.

40 En una realización preferente, la pluralidad de dioles comprende 1,2-pentanodiol (5 átomos de carbono por molécula de diol), la cantidad porcentual de 1,2-pentanodiol con respecto a la pluralidad de dioles es preferentemente menos de un 5 %, más preferentemente menos de un 4 %, incluso más preferentemente menos de un 3 %, incluso aún más preferentemente menos de un 2 % y lo más preferentemente menos de un 1 %.

- 45 Preferentemente, la pluralidad de dioles comprende dos 1,2-dioles, incluso más preferentemente comprende tres 1,2-dioles. Lo más preferentemente, la pluralidad de dioles comprende 1,2-propilenglicol, 1,2-butanodiol y 1,2-pentanodiol.

50 La pluralidad de dioles de la composición desvelada tiene unas propiedades ópticas tales que la composición desvelada satisface los requisitos ópticos del etilenglicol puro para producir resinas, preformas y botellas de poliéster. En particular, el porcentaje de transmisión de luz de la composición a una longitud de onda de 275 nm es mayor que un 40 %, preferentemente mayor que un 50 %, incluso más preferentemente mayor que un 60 %, incluso aún más preferentemente mayor que un 70 %, 80 %, lo más preferentemente mayor que un 90 % e incluso lo más preferentemente mayor que un 95 %. La transmisión óptica puede medirse de acuerdo con el protocolo estándar informado en la sección experimental de la presente divulgación.

55 En una realización incluso más preferente, la pluralidad de dioles de la composición desvelada tiene propiedades ópticas que satisfacen los requisitos técnicos del etilenglicol puro para producir resinas de poliéster, en particular resinas de recipiente de poliéster usadas en preformas y botellas de poliéster. En particular, el porcentaje de transmisión de luz de la pluralidad de dioles en la composición desvelada a una longitud de onda de 275 nm es mayor que un 40 %, preferentemente mayor que un 50 %, incluso más preferentemente mayor que un 60 %, incluso aún más preferentemente mayor que un 70 %, 80 %, lo más preferentemente mayor que un 90 % e incluso lo más preferentemente mayor que un 95 %. La transmisión óptica puede medirse de acuerdo con el protocolo estándar informado en la sección experimental de la presente divulgación.

- 65 La pluralidad de dioles puede comprender además otros dioles con la prescripción específica de que la pluralidad de dioles esté sustancialmente exenta de dioles que absorban luz en las bandas ópticas visible y ultravioleta. Mediante

la expresión "sustancialmente exento de dioles" se pretende indicar que la composición puede comprender además una pequeña cantidad molar porcentual de dioles que tengan una absorbancia óptica no despreciable a una longitud de onda de 275 nm, siempre que la transmitancia óptica total de la pluralidad de la composición desvelada esté dentro de los intervalos reivindicados. En general, ya que la absorbancia/transmitancia de los diferentes dioles puede variar en un amplio intervalo, el experto en la materia puede determinar fácilmente la cantidad molar porcentual máxima admisible correspondiente de un diol de acuerdo con la prescripción de que la transmitancia óptica de la composición esté dentro de los intervalos reivindicados. Preferentemente, las unidades de diol están sustancialmente exentas de dioles de origen biológico que absorben luz en las bandas ópticas visible y ultravioleta.

A modo de ejemplo, en una realización, la pluralidad de dioles comprende al menos un diol cíclico con más de 4 átomos de carbono, seleccionado preferentemente entre el grupo que consiste en las familias de ciclopentanodioles, ciclohexanodioles y cicloheptanodioles; más preferentemente los dioles cíclicos están presentes como 1,2-dioles cíclicos. Los dioles cíclicos tienen una absorbancia de luz significativa a 275 nm. La cantidad molar porcentual total de dioles cíclicos de los moles totales de dioles en la pluralidad de dioles es preferentemente menos de un 2 %, más preferentemente menos de un 1,5 %, incluso más preferentemente menos de un 1 %, incluso aún más preferentemente menos de un 0,5 %, lo más preferentemente menos de un 0,3 %, 0,2 %.

Origen de la composición, en particular los dioles de origen biológico

Al menos una parte de la pluralidad de dioles está comprendida por dioles de origen biológico, según se determina mediante el método estándar de radioisótopos internacional D6866 de ASTM. Preferentemente, al menos un 25 % de los moles totales de dioles, más preferentemente al menos un 50 % de los moles totales de dioles, y lo más preferentemente al menos un 75 % de los moles totales de dioles de la pluralidad de dioles está comprendido por dioles de origen biológico. La parte que no es de origen biológico puede estar comprendida entonces por 1,2-dioles derivados del petróleo, para ajustar, o mejorar, las propiedades ópticas de la pluralidad de dioles. En este caso, el porcentaje de transmisión de luz de los dioles de origen biológico a una longitud de onda de 275 nm puede ser menor que el porcentaje de transmisión de luz de la pluralidad de dioles a una longitud de onda de 275 nm.

Preferentemente, al menos una parte de los dioles derivados del petróleo está comprendida por etilenglicol.

En otra realización preferente, toda la pluralidad de dioles está comprendida por dioles de origen biológico.

Incluso si los de origen biológico se obtuvieran de la conversión de cualquier materia prima biológica renovable tal como, por ejemplo, una materia prima agrícola, forestal, vegetal, bacteriana o animal, en una realización preferente, se usa materia prima de biomasa lignocelulósica como materia prima.

Para el alcance de la presente divulgación, una materia prima de biomasa lignocelulósica comprende xilanos y glucanos, que son azúcares complejos insolubles basados en azúcares C5 y C6. La materia prima de biomasa lignocelulósica se somete preferentemente a un tratamiento térmico para solubilizar al menos una parte de los azúcares C5 y C6 insolubles de la biomasa lignocelulósica, en donde dichos azúcares C5 y C6 solubilizados están presentes como oligómeros y monómeros solubles. Ya que los azúcares C5 insolubles pueden solubilizarse con mayor facilidad, pero son más sensibles a la degradación térmica, que los azúcares C6 insolubles, el tratamiento térmico se realiza preferentemente en condiciones para solubilizar más preferentemente azúcares C5 insolubles que azúcares C6 insolubles. De ese modo, en una realización preferente, la pluralidad de dioles se obtiene a partir de la conversión de una corriente líquida que comprende una cantidad de azúcares C5 solubilizados que es mayor que la cantidad de C6 solubilizados.

Materia prima de biomasa lignocelulósica

En general, una biomasa lignocelulósica puede describirse como sigue a continuación: además de almidón, los tres constituyentes principales en la biomasa vegetal son celulosa, hemicelulosa y lignina, que se denominan habitualmente con el término genérico lignocelulosa. Como término genérico, las biomásas que contienen polisacáridos incluyen tanto almidón como biomásas lignocelulósicas. Por tanto, algunos tipos de materias primas pueden ser biomasa vegetal, biomasa que contiene polisacáridos, y biomasa lignocelulósica que puede contener o no contener almidón.

Las biomásas que contienen polisacáridos de acuerdo con la presente invención incluyen cualquier material que contenga azúcares poliméricos, por ejemplo, en forma de almidones así como almidón refinado, celulosa y hemicelulosa.

Los tipos pertinentes de biomásas para la obtención de la invención reivindicada pueden incluir biomásas obtenidas a partir de cultivos agrícolas seleccionados entre el grupo que consiste en granos que contienen almidón, almidón refinado; rastrojo de maíz, bagazo, paja, por ejemplo, de arroz, trigo, centeno, avena, cebada, colza, sorgo; madera blanda, por ejemplo, *Pinus sylvestris*, *Pinus radiata*; madera dura, por ejemplo, *Salix* spp., *Eucalyptus* spp.; tubérculos, por ejemplo, remolacha, patata; cereales, por ejemplo, arroz, trigo, centeno, avena, cebada, colza, sorgo y maíz; residuos de papel, fracciones de fibra del procedimiento de biogás, estiércol, residuos del procesamiento de palma

aceitera, residuos sólidos municipales, o similares.

En una realización, la materia prima de biomasa lignocelulósica usada en los procesos es de la familia denominada habitualmente hierbas. El nombre propio es la familia conocida como *Poaceae* o *Gramineae* de la clase *Liliopsida* (monocotiledóneas) de plantas con flores. Las plantas de esta familia se denominan habitualmente hierbas o, para distinguirlas de otras graminoides, hierbas verdaderas. También está incluido el bambú. Hay aproximadamente 600 géneros y 9.000-10.000 o más especies de hierbas (Kew Index of World Grass Species).

Poaceae incluye los granos alimenticios y cultivos de cereales de primera necesidad que se cultivan en todo el mundo, el césped y las hierbas forrajeras, y el bambú. Las *Poaceae* suelen tener tallos huecos llamados culmos, que están rellenos (son sólidos) a intervalos llamados nodos, los puntos a lo largo del culmo en los que surgen las hojas. Las hojas de las gramíneas suelen ser alternas, dísticas (en un plano) o raras veces en espiral, y con nervaduras paralelas. Cada hoja se diferencia en una vaina inferior que abraza el tallo a cierta distancia y un limbo foliar con márgenes. Los limbos foliares de numerosas gramíneas están endurecidos con fitolitos de sílice, lo que ayuda a disuadir a los animales de pastoreo. En algunas hierbas (tales como la hierba espada) esto hace que los bordes de los limbos de la hierba sean lo suficientemente afilados para cortar la piel humana. En la unión entre la vaina y el limbo se encuentra un apéndice membranoso o franja pilosa, denominado lígula, que evita que el agua o los insectos penetren en la vaina.

Los limbos de las hierbas crecen en la base del limbo y no en las puntas de tallos alargados. Este bajo punto de crecimiento evolucionó en respuesta a los animales de pastoreo y permite que las hierbas se sometan a pastoreo o se corten regularmente sin dañar gravemente la planta.

Las flores de las *Poaceae* se disponen característicamente en espiguillas, teniendo cada espiguilla uno o más flósculos (las espiguillas se agrupan además en panículas o espigas). Una espiguilla consta de dos (o a veces menos) brácteas en la base, denominadas glumelas, seguidas de uno o más flósculos. Un flósculo consiste en la flor rodeada por dos brácteas denominadas lema (la exterior) y palea (la interior). Las flores son habitualmente hermafroditas (el maíz, monoico, es una excepción) y la polinización es casi siempre anemófila. El perianto se reduce a dos escamas, denominadas lodículas, que se expanden y contraen para extender la lema y la palea; estos se interpretan generalmente como sépalos modificados.

El fruto de las *Poaceae* es una cariósipide en el que la cubierta de la semilla está fusionada con la pared del fruto y, de ese modo, no puede separarse de la misma (como en un grano de maíz).

Hay tres clasificaciones generales de los hábitos de crecimiento presentes en las gramíneas; de tipo racimo (también llamado cespitoso), estolonífero y rizomatoso.

El éxito de las gramíneas radica en parte en su morfología y procesos de crecimiento, y en parte en su diversidad fisiológica. La mayoría de las gramíneas se dividen en dos grupos fisiológicos, que usan las rutas fotosintéticas C3 y C4 para la fijación de carbono. Las hierbas C4 tienen una ruta fotosintética asociada a la anatomía especializada de la hoja de Kranz que las adapta particularmente a climas cálidos y a una atmósfera baja en dióxido de carbono.

Las hierbas C3 se denominan "hierbas de estación fría", mientras que las plantas C4 se consideran "hierbas de estación cálida". Las hierbas pueden ser anuales o perennes. Algunos ejemplos de hierbas de estación fría anuales son trigo, centeno, hierba azul anual (prado anual, *Poa annua* y avena). Algunos ejemplos de hierbas de estación fría perennes son hierba ovillo (dactilo, *Dactylis glomerata*), festuca (*Festuca* spp.), hierba azul de Kentucky y ballica (*Lolium perenne*). Algunos ejemplos de hierbas de estación cálida anuales son maíz, hierba de Sudán y mijo perla. Algunos ejemplos de hierbas de estación cálida perennes son tallo azul grande, hierba india, hierba bermuda y hierba interruptor.

Una clasificación de la familia de las hierbas reconoce doce subfamilias: estas son 1) *Anomochlooideae*, un pequeño linaje de hierbas de hoja ancha que incluye dos géneros (*Anomochloa*, *Streptochaeta*); 2) *Pharoideae*, un pequeño linaje de hierbas que incluye tres géneros, que incluyen *Pharus* y *Leptaspis*; 3) *Puelioideae*, un pequeño linaje que incluye el género africano *Puelia*; 4) *Pooideae*, que incluye trigo, cebada, avena, cebadilla (*Bromus*) y juncos (*Calamagrostis*); 5) *Bambusoideae*, que incluye bambú; 6) *Ehrhartoideae*, que incluye arroz y arroz salvaje; 7) *Arundinoideae*, que incluye junco gigante y junco común; 8) *Centothecoideae*, una pequeña subfamilia de 11 géneros que a veces se incluye en *Panicoideae*; 9) *Chloridoideae*, incluidas hierbas del amor (*Eragrostis*, aproximadamente 350 especies, incluido el teff), lanzasemillas (*Sporobolus*, aproximadamente 160 especies), mijo africano (*Eleusine coracana* (L.) Gaertn.) y gramíneas muhly (*Muhlenbergia*, aproximadamente 175 especies); 10) *Panicoideae*, que incluye hierba de pánico, maíz, sorgo, caña de azúcar, la mayoría de los mijos, fonio y hierbas de tallo azul; 11) *Micraioideae*, y 12) *Danthonioidae*, que incluye hierba de la pampa; siendo *Poa* un género de aproximadamente 500 especies de hierbas, nativo de las regiones templadas de ambos hemisferios.

Las hierbas agrícolas cultivadas por sus semillas comestibles se denominan cereales. Tres cereales comunes son arroz, trigo y maíz. De todos los cultivos, el 70 % son hierbas.

La caña de azúcar es la principal fuente de producción de azúcar. Las hierbas se usan para la construcción. Los

andamios hechos de bambú son capaces de soportar vientos de fuerza de tifón que romperían andamios de acero. Los bambúes de mayor tamaño y *Arundo donax* tienen culmos fuertes que pueden usarse de forma similar a la madera, y las raíces de las hierbas estabilizan el césped de las casas con césped. *Arundo* se usa para hacer cañas para instrumentos de viento de madera, y el bambú se usa para innumerables utensilios.

Otra materia prima de biomasa lignocelulósica puede ser plantas leñosas o maderas. Una planta leñosa es una planta que usa la madera como tejido estructural. Estas son habitualmente plantas perennes cuyos tallos y raíces más grandes están reforzados con madera producida adyacente a los tejidos vasculares. El tallo principal, las ramas más grandes y las raíces de estas plantas están cubiertos habitualmente con una capa de corteza espesada. Las plantas leñosas son habitualmente árboles, arbustos o lianas. La madera es una adaptación celular estructural que permite que las plantas leñosas crezcan a partir de tallos sobre el suelo año tras año, haciendo de ese modo que algunas plantas leñosas sean las plantas más grandes y altas.

Estas plantas necesitan un sistema vascular para mover el agua y los nutrientes desde las raíces a las hojas (xilema) y para mover los azúcares desde las hojas al resto de la planta (floema). Hay dos tipos de xilema: el primario que se forma durante el crecimiento primario del procámbium y el xilema secundario que se forma durante el crecimiento secundario a partir del cámbium vascular.

Lo que se denomina habitualmente "madera" es el xilema secundario de tales plantas.

Los dos grandes grupos en los que puede encontrarse xilema secundario son:

1) coníferas (*Coniferae*): existen aproximadamente seiscientos especies de coníferas. Todas las especies tienen xilema secundario, que tiene una estructura relativamente uniforme en todo este grupo. Muchas coníferas se convierten en árboles altos: el xilema secundario de tales árboles se comercializa como madera blanda.

2) angiospermas (*Angiospermae*): existen de un cuarto de millón a cuatrocientas mil especies de angiospermas. En este grupo no se ha descubierto xilema secundario en las monocotiledóneas (por ejemplo, *Poaceae*). Muchas angiospermas no monocotiledóneas se convierten en árboles, y el xilema secundario de estos se comercializa como madera dura.

La expresión madera blanda se usa para describir la madera de árboles que pertenecen a las gimnospermas. Las gimnospermas son plantas con semillas desnudas no encerradas en un ovario. Estos "frutos" de semillas se consideran más primitivos que las maderas duras. Los árboles de madera blanda son habitualmente de hoja perenne, tienen piñas y tienen hojas aciculares o escamosas. Incluyen especies de coníferas, por ejemplo pinos, piceas, abetos y cedros. La dureza de la madera varía entre las especies de coníferas.

El término madera dura se usa para describir la madera de árboles que pertenecen a la familia de las angiospermas. Las angiospermas son plantas con óvulos encerrados para su protección en un ovario. Cuando se fertilizan, estos óvulos se convierten en semillas. Los árboles de madera dura son habitualmente de hoja ancha; en latitudes templadas y boreales son en su mayoría de hoja caduca, pero en los trópicos y subtropicos en su mayoría son perennes. Estas hojas pueden ser simples (limbos individuales) o pueden estar compuestas por folíolos adheridos al tallo de una hoja. Aunque de forma variable, todas las hojas de madera dura tienen una red distinta de venas finas. Las plantas de madera dura incluyen, por ejemplo, álamo, abedul, cerezo, arce, roble y teca.

Por tanto, en una realización, una biomasa lignocelulósica adecuada puede seleccionarse entre el grupo que consiste en hierbas y maderas. En una realización, la biomasa lignocelulósica puede seleccionarse entre el grupo que consiste en plantas que pertenecen a las coníferas, angiospermas, *Poaceae* y familias. En una realización, otra realización preferente de biomasa lignocelulósica puede ser la biomasa que tiene al menos un 10 % en peso de su materia seca como celulosa, o más preferentemente al menos un 5 % en peso de su materia seca como celulosa.

Tratamiento térmico para obtener la corriente líquida rica en azúcares C5 a partir de la materia prima lignocelulósica

De acuerdo con una realización preferente, la pluralidad de dioles de la composición desvelada se obtiene a partir de una materia prima de biomasa lignocelulósica. Más preferentemente, la materia prima de biomasa lignocelulósica se trata para producir una corriente líquida que comprende azúcares C5 y C6 solubilizados, en donde la cantidad de azúcares C5 solubilizados es mayor que la cantidad de azúcares C6 solubilizados. El tratamiento, también denominado pretratamiento, se usa para solubilizar y retirar carbohidratos, principalmente xilanos y glucanos, de la materia prima lignocelulósica, y al mismo tiempo las concentraciones de productos secundarios inhibidores perjudiciales tales como ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural permanezcan sustancialmente bajas.

Las técnicas de pretratamiento que pueden usarse se conocen bien en la técnica e incluyen pretratamiento físico, químico y biológico, o cualquier combinación de los mismos. En realizaciones preferentes, el pretratamiento de biomasa lignocelulósica se realiza en un proceso discontinuo o continuo.

Las técnicas de pretratamiento físico incluyen diversos tipos de molienda/trituración (reducción del tamaño de partícula), irradiación.

La trituración incluye molienda de bolas en seco, húmedo y vibratoria.

5 Aunque no son necesarias o preferentes, las técnicas de pretratamiento químico incluyen tratamiento con ácido, ácido diluido, base, disolvente orgánico, cal, amoníaco, dióxido de azufre, dióxido de carbono, hidrotermólisis a pH controlado, oxidación húmeda y disolvente.

10 Si el proceso de tratamiento químico es un proceso de tratamiento con ácido, es más preferente un tratamiento con ácido diluido o suave continuo, tal como tratamiento con ácido sulfúrico, u otro ácido orgánico, tal como ácido acético, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido succínico, o cualquier mezcla de los mismos. También pueden usarse otros ácidos. El tratamiento con ácido suave significa, al menos en el contexto de la invención, que el pH de tratamiento está en el intervalo de 1 a 5, preferentemente 1 a 3.

15 En una realización específica, la concentración de ácido está en el intervalo de un 0,1 a un 2,0 % en peso de ácido, preferentemente ácido sulfúrico. El ácido se mezcla o se pone en contacto con la biomasa lignocelulósica y la mezcla se mantiene a una temperatura el intervalo de aproximadamente 160-220 °C durante un período que varía de minutos a segundos. Específicamente, las condiciones de pretratamiento pueden ser las siguientes: 165-183 °C, 3-12 minutos, 0,5-1,4 % (p/p) de concentración de ácido, 15-25, preferentemente aproximadamente un 20 % (p/p) de concentración de sólidos totales. Se describen otros métodos contemplados en los documentos de Patente de Estados Unidos con
20 números 4.880.473, 5.366.558, 5.188.673, 5.705.369 y 6.228.177.

25 Las técnicas de oxidación por vía húmeda implican el uso de agentes oxidantes, tales como agentes oxidantes basados en sulfito y similares. Algunos ejemplos de tratamientos con disolvente incluyen tratamiento con DMSO (dimetilsulfóxido) y similares. Los procesos de tratamiento químico se realizan generalmente durante aproximadamente 5 a aproximadamente 10 minutos, pero pueden realizarse durante períodos de tiempo menores o mayores.

30 En una realización, se realiza pretratamiento tanto químico como físico incluyendo, por ejemplo, tanto tratamiento con ácido suave como tratamiento a alta temperatura y presión. Los tratamientos químico y físico pueden realizarse secuencial o simultáneamente.

Las estrategias actuales de tratamiento térmico son someter el material lignocelulósico a temperaturas de 110-250 °C durante 1-60 min, por ejemplo:

35 Extracción con agua caliente

Hidrólisis con ácido diluido en múltiples etapas, que retira material disuelto antes de que se formen sustancias inhibitorias. Hidrólisis con ácido diluido en condiciones de intensidad relativamente bajas

40 Oxidación húmeda alcalina

Explosión con vapor

45 Casi cualquier pretratamiento con posterior desintoxicación.

Si se elige un pretratamiento hidrotérmico, son preferentes las siguientes condiciones:

50 Temperatura de pretratamiento: 110-250 °C, preferentemente 120-240 °C, más preferentemente 130-230 °C, más preferentemente 140-220 °C, más preferentemente 150-210 °C, más preferentemente 160- 200 °C, incluso más preferentemente 170-200 °C o lo más preferentemente 180-200 °C.

55 Tiempo de pretratamiento: 1-60 min, preferentemente 2-55 min, más preferentemente 3-50 min, más preferentemente 4-45 min, más preferentemente 5-40 min, más preferentemente 5-35 min, más preferentemente 5-30 min, más preferentemente 5-25 min, más preferentemente 5-20 min y lo más preferentemente 5-15 min.

60 El contenido de materia seca después de pretratamiento es preferentemente al menos un 20 % (p/p). Se contemplan otros límites superiores preferentes, tales como que la cantidad de biomasa con respecto al agua en la materia prima lignocelulósica pretratada esté en los intervalos de proporción de 1:4 a 9:1; 1,3,9 a 9:1; 1:3,5 a 9:1; 1:3,25 a 9:1; 1:3 a 9:1; 1:2,9 a 9:1; 1:2 a 9:1; 1,15 a 9:1; 1:1 a 9:1; y 1:0,9 a 9:1.

65 Un proceso de pretratamiento preferente es el de dos etapas de empapado/extracción, opcionalmente seguido de explosión con vapor, como se describe posteriormente.

Un pretratamiento preferente de una biomasa lignocelulósica incluye un empapado de la materia prima de biomasa lignocelulósica y opcionalmente una explosión con vapor de al menos una parte de la materia prima de biomasa lignocelulósica empapada.

El empapado se produce en una sustancia, tal como agua, en forma de vapor, vapor, o forma líquida o líquido y vapor juntos, para producir un producto. El producto es una biomasa empapada que contiene un líquido de empapado, siendo el líquido de empapado habitualmente agua en su forma líquida o de vapor o alguna mezcla.

Este empapado puede realizarse mediante cualquier número de técnicas que expongan una sustancia a agua, que podría ser vapor o líquido o mezcla de vapor y agua o, más generalmente, a agua a alta presión y alta temperatura. Las temperaturas estarían en uno de los siguientes intervalos: 145 a 165 °C, 120 a 210 °C, 140 a 210 °C, 150 a 200 °C, 155 a 185 °C, 160 a 180 °C. Aunque el tiempo podría ser prolongado, tal como hasta pero menos de 24 horas, o menos de 16 horas, o menos de 12 horas, o menos de 9 horas o menos de 6 horas; el tiempo de exposición es preferentemente bastante corto, variando de 1 minuto a 6 horas, de 1 minuto a 4 horas, de 1 minuto a 3 horas, de 1 minuto a 2,5 horas, más preferentemente 5 minutos a 1,5 horas, 5 minutos a 1 hora, 15 minutos a 1 hora.

Si se usa vapor, está preferentemente saturado, pero podría estar supercalentado. La etapa de empapado puede ser discontinua o continua, con o sin agitación.

La etapa de empapado también podría incluir la adición de otros compuestos, por ejemplo H_2SO_4 , NH_3 , para conseguir mayor rendimiento después de este proceso.

El producto que comprende el líquido de empapado, o líquido empapado, se pasa a continuación a una etapa de separación donde al menos una parte del líquido de empapado se separa de la biomasa empapada. El líquido no se separará completamente, de modo que se separa al menos una parte del líquido de empapado, con preferentemente tanto líquido de empapado como sea posible en una fracción de tiempo económica. El líquido de esta etapa de separación se conoce como corriente líquida empapada que comprende el líquido de empapado. La biomasa sólida se denomina primera corriente de sólidos ya que contiene la mayoría, sino la totalidad, de los sólidos.

La separación del líquido empapado puede realizarse nuevamente mediante técnicas conocidas y probablemente algunas aún no inventadas. Un equipo preferente es una prensa, ya que una prensa generará un líquido a alta presión.

A continuación, opcionalmente, la primera corriente de sólidos se puede hacer explotar con vapor para crear una corriente explotada con vapor, que comprende sólidos. La explosión con vapor es una técnica bien conocida en el campo de la biomasa y se cree que cualquier sistema disponible en la actualidad y en el futuro es adecuado para esta etapa. La intensidad de la explosión con vapor se conoce en la bibliografía como R_o , y es función del tiempo y la temperatura, y se expresa como

$$R_o = \text{texp}[(T - 100)/14,75]$$

con la temperatura, T , expresada en grados Celsius y el tiempo, t , expresado en minutos.

La fórmula también se expresa como $\text{Log}(R_o)$, en concreto

$$\text{Log}(R_o) = \text{Ln}(t) + [(T - 100)/14,75].$$

$\text{Log}(R_o)$ está preferentemente en los intervalos de 2,8 a 5,3, 3 a 5,3, 3 a 5,0 y 3 a 4,3.

La corriente explotada con vapor puede lavarse opcionalmente al menos con agua y también pueden usarse otros aditivos. Es concebible que pueda usarse otro líquido en el futuro, ya que no se cree que el agua sea absolutamente esencial. En este momento, el agua es el líquido preferente. El efluente líquido del lavado opcional puede añadirse a la corriente líquida empapada. Esta etapa de lavado no se considera esencial y es opcional.

A continuación, la corriente explotada lavada se procesa para retirar al menos una parte del líquido en el material explotado lavado. Esta etapa de separación también es opcional. La expresión al menos una parte se retira es para recordar que, aunque es deseable la retirada de tanto líquido como sea posible (preferentemente por prensado), es improbable que sea posible una retirada del 100 %. En cualquier caso, una retirada del 100 % del agua no es deseable dado que el agua es necesaria para la reacción de hidrólisis posterior. El proceso preferente para esta etapa es nuevamente una prensa, pero se cree que son adecuadas otras técnicas conocidas y las aún no inventadas. Los productos líquidos separados de este proceso pueden añadirse a la corriente líquida empapada.

Un aspecto de la invención implica exponer la biomasa lignocelulósica a una etapa de preempapado antes de una etapa de empapado en un intervalo de temperatura de 10 °C a 150 °C, incluso más preferentemente de 25 °C a 150 °C, incluso más preferentemente de 25 °C a 145 °C, y también siendo preferentes los intervalos de 25 °C a 100 °C y 25 °C a 90 °C.

El tiempo de preempapado podría ser prolongado, tal como hasta pero preferentemente menos de 48 horas, o menos de 24 horas, o menos de 16 horas, o menos de 12 horas, o menos de 9 horas o menos de 6 horas; el tiempo de exposición es preferentemente bastante corto, variando de 1 minuto a 6 horas, de 1 minuto a 4 horas, de 1 minuto a

3 horas, de 1 minuto a 2,5 horas, más preferentemente 5 minutos a 1,5 horas, 5 minutos a 1 hora, 15 minutos a 1 hora.

La etapa de preempapado se realiza en presencia de un líquido que es el líquido preempapado. Después del empapado, este líquido ha retirado preferentemente menos de un 5 % en peso de los azúcares totales en la materia prima, más preferentemente, siendo más preferente menos de un 2,5 % en peso de los azúcares totales en la materia prima, siendo lo más preferente menos de un 1 % en peso de los azúcares totales en la materia prima.

Esta etapa de preempapado es útil como modificación a la etapa de empapado de una etapa de pretratamiento de biomasa. En el empapado (no preempapado) de las etapas de pretratamiento de biomasa, la corriente líquida empapada que se ha separado de los sólidos empapados habrá reducido preferentemente componentes que ocluyen los filtros de modo que el líquido empapado pueda purificarse fácilmente, preferentemente mediante al menos una técnica seleccionada entre el grupo de cromatografía, nanofiltración y ultrafiltración. La corriente líquida empapada puede someterse a más de una etapa de purificación, que pueden realizarse antes de la hidrólisis o descationización.

La corriente líquida empapada comprenderá agua, azúcares que incluyen azúcares monoméricos y azúcares oligoméricos, sales que se disocian en aniones y cationes en la corriente líquida empapada, opcionalmente fenoles, furfural, aceites y ácido acético. La corriente líquida empapada contendrá en particular oligómeros C5, tales como xilooligómeros.

Idealmente, la concentración de los azúcares totales en la corriente líquida empapada estaría en el intervalo de 0,1 a 300 g/l, siendo lo más preferente 50 a 290 g/l, e incluso más preferente 75 a 280 g/l, con 100 a 250 g/l lo más preferente. Esta concentración puede conseguirse mediante la retirada de agua. Una retirada de un 50 % de agua aumenta la concentración de especies que no son agua en un factor de dos. Aunque son aceptables diversos aumentos de concentración, en una realización, se alcanza un aumento de al menos dos veces en la concentración de los xilooligómeros en la corriente líquida empapada. En una realización, se alcanza un aumento de al menos seis veces en la concentración de los xilooligómeros en la corriente líquida empapada.

En una realización preferente, la corriente líquida empapada se somete a hidrólisis para convertir al menos una parte de los oligómeros de la corriente líquida empapada en monómeros. La hidrólisis de oligómeros puede obtenerse poniendo en contacto la corriente líquida empapada con un catalizador de hidrólisis en condiciones de hidrólisis. El catalizador de hidrólisis puede ser un ácido inorgánico, tal como ácido sulfúrico, o una enzima o cóctel de enzimas. Las condiciones de hidrólisis variarán dependiendo del catalizador de hidrólisis seleccionado, y se conocen en la técnica.

Una forma preferente de realizar la hidrólisis de la corriente líquida empapada comprende dos etapas. La primera etapa es crear una corriente ácida a partir de la corriente líquida empapada. Esto se consigue aumentando la cantidad de iones H^+ en la corriente líquida empapada para crear la corriente ácida. Después de obtener el pH deseado, la etapa siguiente es hidrolizar los oligosacáridos en la corriente ácida aumentando la temperatura de la corriente ácida a una temperatura de hidrólisis para que se produzca la reacción de hidrólisis creando una corriente hidrolizada.

Aunque la creación de la corriente ácida puede realizarse de cualquier forma que aumente la concentración de iones H^+ , una realización preferente es aprovechar el contenido de sal de la corriente líquida empapada. Para obtener la acidez requerida para la etapa de hidrólisis, el contenido de sales en la corriente líquida empapada puede reducirse mediante intercambio catiónico mientras que al mismo tiempo se reemplazan los cationes con iones H^+ . Aunque las sales pueden estar de forma natural en la corriente líquida empapada, también pueden añadirse como parte del proceso de pretratamiento o antes de o durante la creación de la corriente ácida.

En una realización, la corriente ácida también puede concentrarse. Aunque son aceptables diversos aumentos de concentración, en una realización, se alcanza un aumento de al menos dos veces en la concentración de los xilooligómeros en la corriente ácida. En una realización, se alcanza un aumento de al menos cuatro veces en la concentración de los xilooligómeros en la corriente ácida. En una realización, se alcanza un aumento de al menos seis veces en la concentración de los xilooligómeros en la corriente ácida.

El proceso para reducir la cantidad de cationes de las sales, denominado descationización, retira los cationes intercambiándolos con iones H^+ . Una forma de poder reemplazar los cationes en la corriente líquida empapada por iones H^+ es usando un agente de intercambio iónico, tal como una resina de intercambio iónico. Los cationes también pueden intercambiarse usando una membrana. Por ejemplo, las resinas PFSA Nafion® de Dupont pueden usarse como resinas en una columna de intercambio o como membrana a través de la que se hace pasar la corriente líquida empapada. Estas son resinas perfluoradas en forma de fluoruro de sulfonilo ($-SO_2F$).

Si se usa una resina de descationización (resina de intercambio iónico) o membrana de intercambio iónico, puede ser necesaria una etapa adicional para separar al menos una parte de la corriente ácida del medio de intercambio iónico antes de someter la parte separada a la reacción y las temperaturas de hidrólisis. Preferentemente, todo el medio de intercambio iónico se retira de la corriente ácida antes de hidrolizar los oligosacáridos en la corriente ácida.

Aunque la concentración de las sales de origen natural no es tan crítica, se ha de reconocer que la cantidad de sales

presente influye en la cantidad de iones H^+ que puede aumentarse (añadirse a la solución de biomasa líquida) mediante intercambio iónico. La cantidad de iones H^+ también determina el pH de la corriente ácida. Las sales pueden concentrarse de acuerdo con las etapas indicadas anteriormente.

Si la corriente líquida empapada no tuviera suficientes sales con cationes, puede añadirse una sal o cationes de otra forma a la corriente líquida empapada antes de la creación de la corriente ácida, que incluye antes de y/o durante la descationización, y/o después de la descationización, o una combinación de las mismas. Preferentemente, pueden usarse sales de magnesio, calcio, sodio, potasio. Preferentemente, se usan sales de un catión monovalente ya que el catión no dañará el medio de intercambio iónico tanto como un catión divalente. El ion asociado a la sal añadida se seleccionaría para que sea beneficioso, o al menos no cree problemas posteriores en el proceso o en un proceso posterior. Por ejemplo, es preferente carbonato cálcico sobre sulfato de magnesio ya que se conoce que el azufre causa problemas en el procesamiento posterior.

Si no se quieren retirar los cationes o solo retirar una pequeña cantidad de los cationes, pueden añadirse iones H^+ adicionales a la corriente líquida empapada. La cantidad de iones H^+ puede aumentarse mediante cualquier medio conocido, incluyendo el uso de ácidos, corriente eléctrica, adición de peróxido de hidrógeno, y el uso de una membrana; o incluso la producción *in situ* de los iones H^+ . Por supuesto, el experto no usará el proceso de intercambio iónico si se quiere aumentar la cantidad de iones H^+ sin retirar cationes. La adición de una pequeña cantidad de ácido puede producirse en diversos puntos en el proceso descrito.

Añadir *in situ* una cantidad de iones H^+ , o protones, puede conseguirse añadiendo un compuesto que no contenga iones H^+ capaces de disociarse en agua, sino que en su lugar catalice una reacción, o el propio compuesto reaccione con componentes ya presentes en la corriente líquida empapada. Por ejemplo, $AlCl_3$ no contiene ningún ion H^+ . Sin embargo, cuando se añade a la corriente líquida empapada, $AlCl_3$ reaccionará con el agua en la corriente líquida empapada para formar $Al(OH)_3$ y HCl , creando de ese modo el ion H^+ . De este modo, la cantidad de los iones H^+ aumenta sin añadir iones H^+ a la corriente líquida empapada.

En el caso de descationización, el pH de la corriente ácida descationizada llega a ser menor que el pH de la corriente líquida empapada. El pH que puede conseguirse con descationización depende de la concentración inicial de cationes en la corriente líquida empapada, los cationes añadidos a la corriente, la capacidad de intercambio de la resina iónica, la velocidad específica través de la resina y la temperatura de exposición.

En una realización, la descationización se produce a una temperatura en el intervalo de $5^\circ C$ a $60^\circ C$, durante un tiempo suficiente para disminuir el pH de la solución de biomasa líquida al menos 0,5 unidades, siendo más preferente 1,0 unidades, y siendo lo más preferente 1,25.

En una realización, para una reacción de hidrólisis adecuada, se desea un pH de corriente ácida inferior a al menos 3,0. Por tanto, en diversas realizaciones, el pH de la corriente ácida se selecciona entre los siguientes intervalos: menos de 3,0; menos de 2,5; menos de 2,0; menos de 1,5; menos de 1,39; menos de 1,2; y menos de 1,0. El experto habitual conoce que el pH tiene un límite teórico inferior de hasta, pero no incluyendo, 0, y de ese modo cada uno de los números anteriores puede expresarse como el límite superior del pH de la corriente ácida, siendo el pH mayor que, pero no incluyendo, 0,0.

Una vez se ha alcanzado el pH deseado, la corriente ácida se hidroliza aumentando la temperatura de la corriente ácida a una temperatura de hidrólisis mayor que $80^\circ C$ y, en una realización, en un intervalo de $80^\circ C$ a $200^\circ C$. En diversas realizaciones, los intervalos de temperatura de hidrólisis adecuados se seleccionan entre el grupo que consiste en $80^\circ C$ a $180^\circ C$; $100^\circ C$ a $180^\circ C$; $95^\circ C$ a $180^\circ C$; $120^\circ C$ a $180^\circ C$; y $120^\circ C$ a $170^\circ C$. La temperatura de hidrólisis se mantiene durante un tiempo suficiente para hidrolizar los componentes (oligosacáridos) en el grado deseado. En una realización, el tiempo para la hidrólisis puede ser tan pequeño como 1 segundo. En diversas realizaciones, es posible obtener rendimientos de hidrólisis cercanos a un 95 % sin la adición de ningún ácido a la corriente, y reduciendo significativamente los productos de degradación.

El término ácido significa ácido homogéneo que es un compuesto que se disocia en agua para ser al menos parcialmente soluble y de ese modo donar al menos un protón [H^+]. Aunque pueden añadirse algunos ácidos al proceso, la cantidad de ácido añadida sería tal que la cantidad de iones H^+ obtenida del ácido o ácidos en combinación fuera menos de un 90 % de la cantidad total de iones H^+ añadida al proceso, independientemente de la ubicación de la adición. Además de la disociación con agua, el ácido reaccionará con una base para formar una sal. Aunque es preferente que se obtenga de un ácido o ácidos menos de un 90 % de la cantidad total de iones H^+ añadida al proceso, es incluso más preferente menos de un 80 %, es incluso más preferente menos de un 70 %, siendo otro nivel preferente menos de un 25 %, siendo otro nivel preferente menos de un 10 %, siendo lo más preferente ninguna cantidad de iones H^+ añadida al proceso obtenida de un ácido o ácidos; independientemente de la ubicación de la adición. En una realización, el porcentaje de la cantidad total de iones H^+ añadida a la corriente ácida obtenida de un ácido o ácidos se selecciona entre el grupo que consiste en menos de un 80 %, menos de un 70 %, menos de un 60 %, menos de un 50 %, menos de un 40 %, menos de un 30 %, menos de un 20 %, menos de un 10 %, y sustancialmente un 0 %.

Una forma de conseguir estos niveles es añadir los iones H^+ al menos en parte, sino la totalidad, desde el grupo seleccionado entre descationización y generación *in situ*. Se ha observado que cuanto menor es el pH de la corriente ácida, menor es la temperatura y el tiempo necesarios para la hidrólisis. Dado que el pH es una medida logarítmica, no se cree que la relación de menor pH sea lineal con la reducción de temperatura y tiempo.

De este modo, se evita el uso de las grandes cantidades de ácido o ácidos usadas tradicionalmente en la etapa de hidrólisis, permitiendo el paso de un tratamiento bastante riguroso a uno totalmente suave y pudiéndose reducir el consumo de ácido usado a la cantidad necesaria para generar la resina catiónica (o no usarse en absoluto). A continuación el ácido se recupera en una corriente separada y entonces se desecha con mayor facilidad.

En una realización, la corriente hidrolizada final es un líquido más limpio, que contiene casi exclusivamente azúcares monoméricos, bajo contenido de sales y baja cantidad de productos de degradación que podrían impedir posteriores transformaciones químicas o biológicas de los azúcares. En otra realización preferente, los azúcares en la corriente líquida de azúcares comprenden principalmente xilosa y la cantidad preferente de xilosa en la corriente líquida de azúcares en base seca es mayor que un 50 %, más preferentemente mayor que un 70 %, incluso más preferentemente mayor que un 80 %, incluso aún más preferentemente mayor que un 90 %, siendo el valor más preferente mayor que un 95 %.

En una realización preferente, la corriente líquida de azúcares rica en C5 comprende al menos una parte de la corriente hidrolizada final.

Conversión catalítica de la corriente líquida rica en C5

La pluralidad de dioles se obtiene de la corriente líquida de azúcares rica en C5 preferentemente mediante un proceso de conversión catalítica, en donde la corriente líquida de azúcares rica en C5 se convierte en primer lugar en una mezcla de polioles. Preferentemente, el proceso de conversión catalítica comprende dos etapas, en concreto una etapa de hidrogenación y una etapa de hidrogenólisis, realizándose ambas etapas en presencia de hidrógeno. Las dos etapas pueden realizarse en un reactor individual o, más preferentemente, en dos reactores separados.

La corriente líquida de azúcares se pone en contacto con un catalizador de hidrogenación e hidrógeno en condiciones de hidrogenación que estimulan la hidrogenación de los azúcares en la corriente líquida de azúcares. El catalizador de hidrogenación es preferentemente un metal soportado seleccionado entre el grupo de Ru, Ni y Pt, o una combinación de los mismos. El soporte del catalizador puede ser alúmina, dióxido de circonio o carbón activado, o una combinación de los mismos. La proporción entre la cantidad total de los azúcares en la corriente líquida de azúcares y la cantidad de catalizador es preferentemente 3:0,5.

La reacción de hidrogenación se realiza a una temperatura de hidrogenación que estimula la conversión de todos, o básicamente todos, los azúcares en la corriente líquida de azúcares. La temperatura de hidrogenación es de 50 °C a 200 °C, preferentemente de 70 °C a 150 °C, más preferentemente de 85 °C a 130 °C, y lo más preferentemente de 100 a 120 °C.

La reacción de hidrogenación se realiza en presencia de hidrógeno de un hidrógeno, a una presión de hidrogenación en el intervalo de 30 bar a 150 bar, preferentemente en el intervalo de 40 bar a 150 bar, más preferentemente en el intervalo de 50 bar a 100 bar, lo más preferentemente en el intervalo de 60 bar a 80 bar. La presión de hidrogenación corresponde a la presión del hidrógeno a la temperatura de 25 °C, es decir, antes de que el hidrógeno se introduzca en el reactor usado para realizar la reacción de hidrogenación. La presión de reacción real en el reactor puede ser diferente a la presión de hidrogenación definida debido al efecto de la temperatura y a contribuciones de la presión de vapor del agua de la corriente líquida de azúcares y los productos de reacción a la temperatura de hidrogenación.

Preferentemente, el hidrógeno y la corriente líquida de azúcares se introducen en la reactor de hidrogenación en cantidades adecuadas para alcanzar una proporción molar de la cantidad total de azúcar monomérico solubilizado con respecto a la cantidad hidrógeno en un intervalo de 1:2 a 1:10, más preferentemente de 1:3 a 1:8, y lo más preferentemente de 1:4 a 1:6. Dado que la reacción se produce preferentemente con un exceso estequiométrico de hidrógeno para estimular de forma eficaz la reacción de hidrogenación, una parte del hidrógeno no reaccionará y puede reciclarse al final de la reacción y reutilizarse en el proceso de conversión en su conjunto.

Dado que la corriente líquida de azúcares rica en C5 comprende principalmente xilosa, glucosa y arabinosa, o una mezcla de las mismas, la reacción de hidrogenación de los azúcares produce una mezcla hidrogenada que comprende al menos un alditol. Los alditoles preferentes son xilitol, sorbitol y arabitól, o una mezcla de los mismos.

Preferentemente, la mezcla hidrogenada comprenderá principalmente xilitol, siendo la cantidad preferente de xilitol en la mezcla hidrogenada en base seca mayor que un 45 %, más preferente mayor que un 70 %, incluso más preferentemente mayor que un 80 %, incluso aún más preferentemente mayor que un 90 %, siendo el valor más preferente mayor que un 95 %.

La reacción de hidrogenación puede realizarse en modo discontinuo y durante un tiempo de hidrogenación suficiente

para convertir todos, o básicamente todos, los azúcares de la corriente líquida de azúcares. El tiempo de hidrogenación es preferentemente de 30 minutos a 240 minutos, más preferente de 45 minutos a 180 minutos, incluso más preferentemente de 60 minutos a 120 minutos. El catalizador está presente preferentemente en forma de partículas y disperso en la corriente líquida de azúcares para estimular de forma eficaz la reacción de hidrogenación. El contenido del reactor de hidrogenación puede agitarse durante la reacción.

En otra realización, la reacción de hidrogenación se realiza en modo continuo o semicontinuo, en donde la corriente líquida de azúcares se introduce en el reactor de hidrogenación y/o la mezcla hidrogenada se retira del reactor de forma continua o semicontinua. La reacción de hidrogenación continua o semicontinua puede caracterizarse por una velocidad espacial horaria líquida de hidrogenación de 0,2 a 3 h⁻¹, preferentemente de 0,5 a 2,5 h⁻¹, lo más preferentemente de 1 a 2 h⁻¹. La reacción de hidrogenación continua o semicontinua puede realizarse en un reactor CSTR, estando presente el catalizador preferentemente en forma de partículas y disperso en la corriente líquida de azúcares en presencia de agitación mecánica. Una configuración de hidrogenación continua o semicontinua preferente es el reactor de lecho fijo, incluso aunque la reacción de hidrogenación pudiera realizarse también en un reactor de lecho fluido. La corriente líquida de azúcares, el catalizador de hidrogenación y el hidrógeno pueden introducirse en el reactor de hidrogenación por separado desde diferentes entradas o pueden mezclarse previamente antes de la inserción en el reactor.

A continuación, la mezcla hidrogenada se retira del reactor de hidrogenación y se introduce en el reactor de hidrogenólisis. Si el catalizador de hidrogenación está presente en forma de partículas dispersas, se retira al menos en parte del reactor junto con la mezcla hidrogenada, y puede recuperarse, por ejemplo, mediante filtración y reintroducirse en el reactor de hidrogenación, finalmente después de regenerarse. Finalmente, también pueden retirarse productos de hidrogenación indeseados de la mezcla de hidrogenación.

La mezcla hidrogenada se introduce en un reactor de hidrogenólisis y se pone en contacto con un catalizador de hidrogenólisis e hidrógeno en condiciones de hidrogenación que estimulan la hidrogenólisis de los alditos de la mezcla hidrogenada. El catalizador hidrogenólisis es preferentemente un metal soportado seleccionado entre el grupo de Ru, Ni y Pd, o una combinación de los mismos. El soporte del catalizador puede ser alúmina, dióxido de circonio o carbón activado, o una combinación de los mismos. La proporción entre la cantidad total de los azúcares en la corriente líquida de azúcares y la cantidad de catalizador está preferentemente entre 3:2 y 3:0,1.

La reacción de hidrogenólisis de los alditos se produce en presencia de iones OH⁻ que afectan al pH del entorno de reacción. Los valores de pH mayores de 9, que corresponden a condiciones básicas, estimulan la hidrogenólisis eficaz de los alditos. Los iones OH⁻ se obtienen preferentemente de un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en NaOH, KOH, Ca(OH)₂ y Ba(OH)₂, o una combinación de los mismos. La fuente de iones OH⁻ puede introducirse en el reactor de hidrogenólisis o puede añadirse a la mezcla hidrogenada antes de la introducción en el reactor. Preferentemente, la reacción de hidrogenólisis se realiza controlando la proporción de la cantidad de los alditos con respecto a la cantidad de iones OH⁻ introducida en el reactor de hidrogenólisis en lugar de controlar el pH del entorno de reacción. La proporción molar de la cantidad total de alditos introducida en el reactor con respecto a la cantidad de iones OH⁻ introducida en el reactor puede estar en el intervalo de 1:0,5 a 1:10, más preferentemente de 1:2 a 1:8, y lo más preferentemente de 1:3 a 1:6.

La reacción hidrogenólisis se realiza a una temperatura de hidrogenólisis que estimula la conversión de los alcoholes de la mezcla hidrogenada. La temperatura de hidrogenación puede ser de 150 °C a 240 °C, y lo más preferentemente de 190 a 220 °C.

La reacción de hidrogenólisis se realiza en presencia de hidrógeno de un hidrógeno, a una presión de hidrogenólisis en el intervalo de 40 bar a 170 bar, preferentemente en el intervalo de 40 bar a 150 bar, más preferentemente en el intervalo de 50 bar a 100 bar, lo más preferentemente en el intervalo de 60 bar a 80 bar. La presión de hidrogenólisis corresponde a la presión del hidrógeno a la temperatura de 25 °C, que es antes de que se introduzca el hidrógeno en el reactor. La presión de reacción real en el reactor puede ser diferente de la presión de hidrogenólisis definida debido al efecto de la temperatura y a las contribuciones de la presión de vapor del agua en los alcoholes hidrogenados y los productos de reacción a la temperatura de hidrogenólisis.

Preferentemente, el hidrógeno y la corriente líquida de azúcares se introducen en el reactor de hidrogenólisis en cantidades adecuadas para tener una proporción molar de la cantidad total de azúcar monomérico solubilizado con respecto a la cantidad de hidrógeno en un intervalo de 1:2 a 1:10, más preferentemente de 1:3 a 1:8, y lo más preferentemente de 1:4 a 1:6. Dado que la reacción se produce preferentemente en un exceso estequiométrico de hidrógeno para estimular de forma eficaz la reacción hidrogenólisis, una parte del hidrógeno no reaccionará y puede reciclarse al final de la reacción y reutilizarse en el proceso de conversión en su conjunto.

La reacción de hidrogenólisis de los alditos en la mezcla hidrogenada produce una mezcla de polioles que comprende agua, etilenglicol, 1,2-propilenglicol y glicerol. Puede comprender además otros polioles, compuestos indeseados que comprenden ácido láctico o ácido fórmico, y alditos sin reaccionar.

La reacción de hidrogenólisis puede realizarse en modo discontinuo y durante un tiempo de hidrogenólisis suficiente

para convertir todos, o básicamente todos, los azúcares de la corriente líquida de azúcares. El tiempo de hidrogenólisis es preferentemente de 10 minutos a 10 horas, más preferentemente de 20 minutos a 8 horas, incluso más preferentemente de 30 minutos a 7 horas, incluso aún más preferentemente de 45 minutos a 6 horas, lo más preferentemente de 60 minutos a 4 horas, e incluso lo más preferentemente de 90 minutos a 3 horas. El catalizador está presente preferentemente en forma de partículas y disperso en la mezcla hidrogenada para estimular de forma eficaz la reacción de hidrogenólisis. El contenido del reactor de hidrogenólisis puede agitarse durante la reacción.

En otra realización, la reacción de hidrogenólisis se realiza en modo continuo o semicontinuo, en donde la mezcla hidrogenada se introduce en el reactor de hidrogenación y/o la mezcla de polioles se retira del reactor de forma continua o semicontinua. La reacción de hidrogenólisis continua o semicontinua puede caracterizarse por una velocidad espacial horaria líquida de hidrogenólisis de 0,1 a 4 h⁻¹, preferentemente de 0,2 a 3 h⁻¹, más preferentemente de 0,5 a 2,5 h⁻¹ y lo más preferentemente de 1 a 2 h⁻¹. La reacción de hidrogenólisis continua o semicontinua puede realizarse en un reactor CSTR, estando presente el catalizador preferentemente en forma de partículas y disperso en la mezcla hidrogenada en presencia de agitación mecánica. Una configuración de hidrogenólisis continua o semicontinua preferente es el reactor de lecho fijo, incluso aunque la reacción hidrogenólisis pudiera realizarse también en un reactor de lecho fluido. La mezcla hidrogenada, el catalizador de hidrogenólisis y el hidrógeno pueden introducirse en el reactor de hidrogenólisis por separado desde diferentes entradas o pueden mezclarse antes de la inserción en el reactor.

En una realización preferente, después de la etapa de hidrogenólisis, la mezcla de polioles se retira del reactor de hidrogenólisis junto con hidrógeno sin reaccionar y productos gaseosos de hidrogenólisis y se somete a una etapa de separación gas/líquido, preferentemente a una temperatura menor que la temperatura de hidrogenólisis, más preferentemente a una temperatura menor que 100 °C, lo más preferentemente a una temperatura menor que 50 °C. El hidrógeno sin reaccionar y los productos gaseosos de hidrogenólisis pueden enviarse a una primera etapa de separación de hidrógeno, donde el hidrógeno se purifica y a continuación se recicla a la reacción de hidrogenación y/o hidrogenólisis.

Si el catalizador de hidrogenólisis está presente en forma de partículas dispersas, puede retirarse al menos en parte del reactor junto con la mezcla de polioles, y puede recuperarse, por ejemplo, mediante filtración y reintroducirse en el reactor de hidrogenólisis, finalmente después de regenerarse.

Una parte del agua de la mezcla de polioles puede retirarse mediante una etapa de deshidratación. La deshidratación puede realizarse por evaporación térmica o por filtración. Preferentemente, el contenido de materia seca de la mezcla de polioles deshidratada está en el intervalo de un 40 % a un 95 %, más preferentemente en el intervalo de un 50 a un 90 %, incluso más preferentemente en el intervalo de un 60 % a un 85 %, y lo más preferentemente en el intervalo de un 70 % a un 80 %. Puede estar presente una pequeña cantidad de polioles, y alcoholes finalmente presentes, teniendo ambos un punto de ebullición similar al punto de ebullición del agua, en la corriente de agua evaporada, incluso aunque la evaporación se realizara preferentemente en condiciones para minimizar la pérdida de polioles.

A continuación, la pluralidad de dioles de la composición desvelada se retira, o separa, de la mezcla de polioles, que finalmente se ha deshidratado. Incluso aunque se pudiera usar cualquier método conocido en la técnica y aún por inventar, un método preferente para obtener la pluralidad separada de dioles comprende una combinación de etapas de evaporación y destilación. De acuerdo con una realización preferente, la mezcla de polioles se separa en primer lugar mediante evaporación térmica en una mezcla de polioles de bajo punto de ebullición que comprende agua, etilenglicol y 1,2-propilenglicol, y una mezcla de polioles de alto punto de ebullición, que comprende agua, glicerol y finalmente ácido láctico y alditos sin reaccionar. Preferentemente, la evaporación se realiza a 120 °C y una presión de 50 mbar.

Dado que la mezcla de polioles de bajo punto de ebullición comprende un alto porcentaje de cantidad molar de 1,2-propilenglicol, preferentemente de un 30 % a un 70 %, más preferentemente de un 40 % a un 60 %, y lo más preferentemente de un 45 % a un 55 %, se somete preferentemente a una o más etapas de destilación, realizadas en condiciones adecuadas para separar una primera corriente que comprende una parte del 1,2-propilenglicol y finalmente otros no 1,2-dioles, tales como 1,4-butanodiol, y una segunda corriente que comprende la pluralidad de dioles de la composición desvelada de la mezcla de polioles de bajo punto de ebullición. El experto en la materia puede determinar fácilmente las condiciones adecuadas basándose en técnicas de destilación estándares y la temperatura de ebullición de los polioles en la mezcla de polioles de bajo punto de ebullición. En una realización preferente, solo se usa una etapa de destilación para producir la pluralidad de dioles de la composición desvelada, para reducir los costes de inversión y operación. Puede añadirse una segunda etapa de destilación de la segunda corriente que comprende la pluralidad de dioles que proviene de la primera etapa de destilación en el caso de que se requiera una pluralidad de dioles que tenga una mayor cantidad molar de etilenglicol en la pluralidad de dioles.

Uso de la composición incluyendo resinas y botellas de poliéster

La composición desvelada que comprende una pluralidad de dioles se usa para producir una resina de poliéster. Un primer método preferente para producir la resina de poliéster es el proceso de éster, que comprende un intercambio de éster y una policondensación. Básicamente, los dioles de la pluralidad de dioles, que pueden incluir o estar

comprendidos completamente por dioles de origen biológico, se hacen reaccionar con un éster dicarboxílico (tal como tereftalato de dimetilo) en una reacción de intercambio de éster, que puede catalizarse con un catalizador de intercambio de éster. Dado que se forma un alcohol en la reacción (metanol cuando se emplea tereftalato de dimetilo), puede ser necesario retirar el alcohol para convertir todos o casi todos los reactivos en monómeros. A continuación, los monómeros experimentan una policondensación y el catalizador empleado en esta reacción es generalmente un compuesto de antimonio, germanio o titanio, o una mezcla de los mismos. El catalizador de intercambio de éster puede secuestrarse para evitar que se produzca coloración amarilla en el polímero por introducción de un compuesto de fósforo, por ejemplo ácido polifosfórico, al final de la reacción de intercambio de éster.

Un segundo método preferente para producir la resina de poliéster es el proceso de ácido, que comprende una esterificación directa y una policondensación. Básicamente, los dioles de la pluralidad de dioles se hacen reaccionar con un ácido (tal como ácido tereftálico) mediante una reacción de esterificación directa para producir monómero y agua, que se retira para hacer que la reacción se complete. La etapa de esterificación directa no requiere catalizador. Al igual que el proceso de éster, los monómeros experimentan a continuación una policondensación para formar poliéster.

En ambos métodos, el poliéster puede polimerizarse adicionalmente hasta un peso molecular mayor mediante polimerización en estado sólido, que es particularmente útil para aplicaciones de recipientes (botellas).

En una realización preferente, al menos un 85 % de los restos ácidos del poliéster se obtienen del ácido tereftálico o su éster de dimetilo.

Como se conoce en la técnica, puede añadirse un tóner de color tal como, por ejemplo, un tóner azul, en el proceso para producir la resina o poliéster o para producir una preforma y una botella del color y otras propiedades ópticas deseadas. A menudo, este tóner se proporciona como mezcla de agentes de tonalidad. Generalmente se añade a nivel de ppm de la composición a la que se añade. En los poliésteres, puede añadirse durante la fabricación del poliéster o la fabricación de la preforma. Al nivel más alto, se añade de modo que se mezcle en el poliéster y se disperse en el líquido o estado fundido de poliésteres.

Uno de tales conjuntos de tóner usado en los experimentos para la presente memoria descriptiva consistió en Amaplast Blue HB (Colour Index Solvent Blue 138, número CAS 403668-77-9) y Amaplast Violet PK (Colour Index Solvent Violet 50, número CAS 403668-75-8) en una proporción en peso de 0,93 partes de Blue HB con respecto a 0,67 partes de Blue 138.

La cantidad habitual de esta mezcla usada en poliésteres en la preparación de preformas es 2 ppm de la mezcla con respecto al peso total de la preforma. Como se conoce bien, al variar la cantidad del tóner o conjunto de tóner, puede obtenerse un color azul o menos amarillo añadiendo más tóner.

No todos los poliésteres pueden tener el amarillo fuera de tono.

De ese modo, la preforma de poliéster puede caracterizarse por tener cualquier valor de azul b^* deseable, preferentemente en un intervalo de -7 a +6, más preferentemente de -5 a +5, incluso más preferentemente de -4 a +4, incluso aún más preferentemente de -3 a +3, y lo más preferentemente de -2 a +2.

La preforma de poliéster puede caracterizarse además por tener un brillo L^* que esté en un intervalo de 35 a 65, de 40 a 60, preferentemente de 45 a 60 y más preferentemente de 50 a 60.

La botella de poliéster obtenida de la preforma de poliéster puede caracterizarse por tener un valor de azul b^* que esté en un intervalo de -7 a +6, preferentemente de -5 a +5, más preferentemente de -4 a +4, incluso más preferentemente de -3 a +3, y lo más preferentemente de -2 a +2.

La botella de poliéster puede caracterizarse por tener un brillo L^* que esté en un intervalo de 35 a 65, preferentemente de 40 a 60, más preferentemente de 45 a 60 y lo más preferentemente de 50 a 60.

La botella de poliéster puede caracterizarse por tener una turbidez de transmisión Hunter que es menos que un valor seleccionado entre el grupo que consiste en 5 % por mil.

La botella de poliéster puede caracterizarse además por tener una cristalinidad de pared lateral que sea un valor porcentual en un intervalo seleccionado entre el grupo que consiste en de 20 a 35, de 20 a 30, y de 22 a 28.

Parte experimental

Ejemplo 1 - Preparación de corriente líquida de azúcares rica en C5

Se usó una materia prima de paja de trigo como materia prima lignocelulósica de partida para obtener una corriente líquida de azúcares rica en C5 usada para producir la pluralidad de dioles desvelada.

La materia prima se sometió a una etapa de preempapado en agua a una temperatura de 130 °C durante 30 minutos con una proporción líquido-sólido de 5:1.

La materia prima lignocelulósica preempapada se sometió a una etapa de empapado a una temperatura de 155 °C durante 65 minutos y la materia prima empapada se separó mediante una prensa para producir un líquido de empapado y una corriente de sólidos empapados que contenía la biomasa empapada. La corriente de sólidos empapados se sometió a explosión con vapor a una temperatura de 190 °C durante 4 minutos para crear una corriente explotada con vapor. Los líquidos se separaron de la corriente explotada con vapor mediante una prensa y se añadieron al líquido de empapado.

El líquido de empapado se sometió a una etapa de separación sólida para retirar sólidos, mediante centrifugación y macrofiltración (filtro de bolsa con tamaño de filtro de 1 micrómetro). Se realizó una centrifugación con una centrífuga Alfa Laval CLARA 80 a 8000 rpm. Se separó un líquido clarificado de los sólidos suspendidos.

El líquido clarificado se sometió a continuación a una primera etapa de nanofiltración mediante un equipo Alfa Laval 3,8" (código de membrana NF3838/48), que divide la corriente de entrada en dos corrientes, el retenido y el permeado. La nanofiltración se realizó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

Se comprobó la estabilidad de flujo de permeado mediante aclarado con agua desmineralizada a una temperatura de 50 °C y 10 bar. Se midió el caudal de permeado. Se introdujo una cantidad de 1800 litros de líquido clarificado en el tanque de alimentación. Antes de la filtración, el sistema se aclaró durante 5 minutos, sin presión, para retirar el agua. El sistema se ajustó a las condiciones operativas (presión: 20 bar, temperatura: 45 °C). La corriente de retenido se recicló al tanque de alimentación y la corriente de permeado se vertió. El ensayo se realizó hasta que el volumen de líquido en el tanque de alimentación se redujo hasta un 50 % del volumen de líquido empapado inicial, correspondiente a 900 litros de permeado y 900 litros de retenido. El procedimiento previo produjo un primer retenido nanofiltrado o un primer permeado nanofiltrado.

El primer líquido retenido se diluyó añadiendo un volumen de agua correspondiente a un 50 % de su volumen y se sometió a una segunda primera etapa de nanofiltración, de acuerdo con el mismo procedimiento usado en la primera etapa de nanofiltración.

La segunda nanofiltración produjo un segundo permeado nanofiltrado y una corriente líquida purificada.

La corriente líquida purificada se sometió a una etapa de descationización para producir una corriente líquida descationizada que tenía una cantidad reducida de sales, introduciendo la corriente líquida purificada en una columna que contenía una resina de intercambio iónico (Relite EXC14) a un caudal de 240 l/h y una temperatura de 25 °C. La descationización se realizó con un tiempo de contacto de 3,5 BVH (volúmenes de lecho por hora).

La corriente líquida descationizada, que tenía un pH de 1,34, se sometió a hidrólisis en un reactor continuo a 146 °C durante 4,3 minutos, a un caudal de 40 KG/h.

La corriente líquida hidrolizada se sometió a una etapa de purificación mediante cromatografía para producir la corriente líquida de azúcares rica en C5. La corriente líquida hidrolizada se introdujo en una columna cromatográfica que contenía una resina (DIAION UBK 530) a una temperatura de 50 °C, un caudal de 60 l/h y un tiempo de contacto de 0,5 BVH. La composición de la corriente de azúcares rica en C5 se informa en la Tabla 1.

Ejemplo 2. Conversión de la corriente de azúcares rica en C5 en una mezcla de polioles.

La corriente líquida de azúcares rica en C5 se convirtió en una mezcla de polioles en una reacción catalítica en dos etapas, realizándose ambas etapas en presencia de hidrógeno.

La corriente líquida de azúcares rica en C5 se introdujo en un reactor de hidrogenación y se puso en contacto con un catalizador de hidrogenación (catalizador de Ru al 2 %/C Johnson Matthey Extrudate tipo 642) e hidrógeno a una presión de 80 bar, a una temperatura de reacción de 110 °C.

La reacción de hidrogenación se realizó en modo continuo, en donde la corriente líquida de azúcares rica en C5 se introdujo en el reactor de hidrogenación de forma continua a un caudal de 6 l/h y la mezcla hidrogenada se retiró del reactor de forma continua. La velocidad espacial horaria líquida (LHSV) fue aproximadamente 1,3 h⁻¹, y el flujo de hidrógeno se ajustó a un valor correspondiente a 3 mol/mol de proporción H₂/azúcares totales.

En la Tabla 1 se informan la composición de la corriente líquida de azúcares rica en C5 y la mezcla hidrogenada. Se ha de observar que la cantidad de glucosa en la corriente líquida de azúcares rica en C5 es muy limitada y que la conversión de la hidrogenación de los azúcares es casi completa.

Tabla 1. Composición de corriente líquida de azúcares rica en C5 y mezcla hidrogenada

	Composición de corriente líquida de azúcares rica en C5 (g/l)	Mezcla hidrogenada (g/l)
Glucosa	3,16	n.d.
Arabinosa	1,57	n.d.
Xilosa	48,8	n.d.
Sorbitol	n.d.	2,04
Arabitol	n.d.	4,16
Xilitol	n.d.	40,6

La mezcla hidrogenada se introdujo en un reactor de hidrogenólisis y se puso en contacto con un catalizador de hidrogenólisis basado en níquel e hidrógeno en condiciones de hidrogenólisis correspondientes a una presión de hidrógeno de 80 bar a una temperatura de 200 °C. La velocidad espacial horaria líquida (LHSV) fue aproximadamente 1,5 h⁻¹, y el flujo de hidrógeno se ajustó a un valor correspondiente a 4 mol/mol de proporción H₂/alditales totales.

Se añadió una solución al 5 % de cal a la mezcla hidrogenada a una tasa correspondiente a 10 mol/mol de proporción H₂/alditales totales, para suministrar la cantidad de iones OH⁻ necesaria para estimular la reacción de hidrogenólisis.

La reacción de hidrogenólisis se realizó en modo continuo, en donde la mezcla hidrogenada se introdujo en el reactor de hidrogenación a un caudal de 61/h y la mezcla de polioles se retiró del reactor de forma continua. La mezcla de polioles se retiró a continuación del reactor de hidrogenólisis.

La composición de la mezcla de polioles en base seca se informa en la Tabla 2. El contenido de materia seca fue de un 10 %. Se ha de observar que la reacción de hidrogenólisis de alditales en la mezcla hidrogenada produjo una mezcla de polioles que comprende principalmente etilenglicol, 1,2-propilenglicol y glicerol y otros dioles. Puede comprender además compuestos indeseados, tales como ácido acético, ácido láctico, ácido fórmico, y alditales sin reaccionar.

Tabla 2. Composición de la mezcla de polioles

Componente	% en peso
Xilosa	0,5
Sorbitol	0,9
Arabitol	8,9
Xilitol	16,7
Glicolaldehído	2,7
Ácido láctico	7,0
Ácido fórmico	1,5
Ácido acético	2,2
Etilenglicol	19,4
1,2-Propilenglicol	20,4
2,3-Butanodiol	1,7
1,4-Butanodiol	1,0
Glicerol	12,0
1,2-Butanodiol	5,1
1,2-Pentanodiol	Trazas
1,4-Pentanodiol	Trazas

Ejemplo 3- Retirada de agua y polioles pesados

La mezcla de polioles se introdujo en un sistema de destilación ultrarrápido discontinuo al vacío agitado con turbina con camisa de vidrio de 40 litros. La mezcla de polioles (contenido de agua del 90 %) se calentó gradualmente hasta

55 °C a una presión de 64 mbar. En estas condiciones, se recogió una fracción de destilado (contenido de agua del 99,7 %). Posteriormente, la temperatura del líquido se aumentó gradualmente hasta 66 °C y, cuando se observó que se reducía el flujo de condensado, se extrajo otra fracción de destilado (contenido de agua del 99,5 %) hasta que el flujo de destilado fue insignificante. El contenido de agua del residuo del fondo se redujo a un 11,3 %, y la composición del residuo en base seca fue sustancialmente la informada en la Tabla 2.

La mezcla de polioles deshidratada se sometió a una etapa de evaporación para separar una mezcla que comprendía polioles de bajo punto de ebullición y la mezcla que comprendía polioles de alto punto de ebullición.

La mezcla de polioles deshidratada se calentó gradualmente hasta 120 °C a una presión de 1 mbar. En estas condiciones, se recogió una fracción de destilado de polioles de bajo punto de ebullición correspondiente a un 53 % en peso de la mezcla de polioles deshidratada, comprendiendo principalmente etilenglicol, 1,2-propilenglicol y cantidades minoritarias de otros dioles. La composición en base seca se encuentra en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición de la mezcla de polioles de bajo punto de ebullición

Componente	% área GC
2,3-Butanodiol	1,21
1,2-Propilenglicol	48,47
Etilenglicol	44,58
1,2-Butanodiol	3,54
1,2-Pentanodiol	0,34
1,4-Pentanodiol	0,84
1,4-Butanodiol	1,02

Ejemplo 4 - Preparación de las composiciones que comprenden etilenglicol y 1,2-dioles

Se produjeron dos composiciones de origen biológico diferentes que comprendían etilenglicol y 1,2-dioles por destilación de la mezcla de polioles de bajo punto de ebullición.

La primera destilación se realizó en un sistema de destilación discontinuo al vacío con recipiente de cinta calentada de forma cilíndrica (altura = 60 cm, diámetro = 40 cm) de 75 litros (altura de columna = 2 m, diámetro de columna = 0,1 m, platos teóricos estimados = 20, tipo de relleno de columna = Sultzer CY). La mezcla de polioles de bajo punto de ebullición se calentó gradualmente hasta 96 °C a una presión que osciló entre 8 y 10 mbar. En estas condiciones, se recogieron diez fracciones de polioles, teniendo cada una aproximadamente el mismo volumen, hasta que el flujo de destilado fue insignificante. La última fracción de destilado correspondió a aproximadamente un 11,4 % en peso de la mezcla de polioles de bajo punto de ebullición. La composición de la última fracción obtenida de la primera destilación se informa en la Tabla 4 y es la primera composición de dioles de origen biológico, denominada EG-002, usada en los siguientes experimentos.

Tabla 4. Composición de la primera composición de dioles de origen biológico

Componente	% área GC
1,2-Propilenglicol	5,04
Etilenglicol	85,57
1,2-Butanodiol	7,99
1,2-Pentanodiol	0,84
Otros	0,55

La composición del residuo de la primera destilación se muestra en la Tabla 5. El residuo se retiró del fondo del primer equipo de destilación y se sometió a una segunda destilación en un segundo aparato.

Tabla 5. Composición del residuo de la primera destilación

Componente	% área GC
1,2-Propilenglicol	0,05
Etilenglicol	82,81

(continuación)

Componente	% área GC
1,2-Butanodiol	0,32
1,2-Pentanodiol	1,33
1,4-Pentanodiol	3,97
1,4-Butanodiol	4,94

El equipo usado en la segunda destilación fue un sistema de destilación discontinuo al vacío con recipiente calentado con manta agitado de 2 litros compuesto por dos secciones cilíndricas unidas entre sí (altura de sección individual = 50 cm, diámetro de sección individual = 5 cm, platos teóricos totales estimados = 10, tipo de relleno de columna = Vicotex). El residuo de la primera destilación se calentó gradualmente de 120 a 185 °C a una presión inferior a 2 mbar. Se recogieron siete fracciones de destilado, correspondiendo en total a un 93,7 % en peso de la mezcla de partida, teniendo un contenido en peso de etilenglicol mayor que un 97,9 %.

La parte restante de las fracciones de destilado comprende 1,2-dioles y también una pequeña cantidad de 1,2-dioles cíclicos con 5 a 7 átomos de carbono, que no se detectaron en las otras muestras.

Las siete fracciones de destilado se mezclaron conjuntamente y se usaron como segunda composición de dioles de origen biológico (denominada EG-001) para producir resinas, preformas y botellas de PET. La composición total se informa en la Tabla 6.

Tabla 6. Composición de la segunda composición de dioles de origen biológico

Componente	% área GC
1,2-Propilenglicol	0,10
Etilenglicol	98,60
1,2-Butanodiol	0,39
1,2-Pentanodiol	0,89
1,2-Ciclopentanodiol	0,37
3-Metil-1,2-ciclopentanodiol	0,14
1,2-Ciclohexanodiol	0,08

Los análisis por cromatografía de gases (GC) se realizaron usando un equipo Agilent 7890 GC, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y un detector espectrómetro de masas (MSD). Los análisis se realizaron inyectando 2 µl de muestra en una columna capilar de tipo Restek Stabilwax (L = 30 m, d.i. = 0,32 mm, grosor de película = 0,5 µm). El programa de temperatura del horno de la columna fue el siguiente: 5 min a 40 °C, rampa de calentamiento de 8 °C/min de 40 °C a 130 °C, 3 °C/min de 130 °C a 160 °C y 8 °C/min de 160 °C a 250 °C, mantener temperatura a 250 °C durante 22,5 min. Las temperaturas de inyector y detectores fueron las siguientes: inyector 250 °C, FID 270 °C, MSD 280 °C. La cantidad de las diversas especies se expresa en % área GC con respecto al área total de los picos.

Ejemplo 5. Mediciones de transmitancia óptica

Se determinó la transmitancia óptica en los intervalos visible y UV para la pluralidad de dioles en EG-001 y EG-002, respectivamente, y una muestra de referencia de muestra de etilenglicol basada en petróleo puro.

La transmitancia UV-Vis se midió usando un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 35 usando la cubeta estándar de 1 cm. Los análisis se realizaron para medir la transmitancia de espectro completo (190 a 1200 nm) y los valores de porcentaje de transmisión a 220, 250, 275 y 350 nm.

Los espectros se informan en la Figura 1. Se ha de observar que las dos composiciones tienen una transmitancia óptima en el intervalo visible y una buena transmitancia en el intervalo UV. Las propiedades ópticas de las composiciones desveladas son compatibles en su conjunto con la producción de PET para fabricación de botellas. Habitualmente, se obtiene una transmitancia óptica mayor que un 100 % en estas mediciones por efecto de la dispersión interna.

Resina, preforma y botellas de poliéster

Las composiciones EG-001 y EG-002 se usaron para producir resinas, preformas y botellas de poliéster. Las resinas de poliéster se produjeron mediante un proceso de éster convencional usando tereftalato de dimetilo (DMT) y un proceso de esterificación directa. También se produjeron muestras de poliéster de control usando etilenglicol petroquímico estándar.

Las muestras de poliéster se caracterizaron mediante diferentes técnicas estándares usadas en la producción de poliéster para aplicación de botellas. Las muestras producidas a partir de la composición EG-001 mediante un proceso de esterificación directa se caracterizaron completamente.

Viscosidad intrínseca. La viscosidad intrínseca (IV) para poliésteres tales como PET, en polímeros en estado amorfo y sólido, se calcula a partir de la viscosidad relativa (RV). La viscosidad relativa se determina disolviendo el polímero en una mezcla de fenol/tetracloroetano (60/40 en peso) a una concentración de un 0,5 % en peso y usando un viscosímetro de capilar de vidrio para medir el tiempo de flujo de solución de polímero con respecto al disolvente puro a 30 °C. IV se calcula a partir de RV usando la ecuación de Billmeyer:

$$IV = [0,25(\eta_r - 1) + 3(\ln \eta_r)]/C,$$

donde

η_r = viscosidad relativa, C = concentración de la muestra (gramos/decilitro), y $\ln$ = logaritmo natural.

Grupos terminales carboxilo de resinas de poliéster. La concentración de grupos terminales carboxilo de una resina de poli(tereftalato de etileno) se determina por disolución en nitrobenzono a 206 °C. La solución de polímero se enfría, se diluye adicionalmente con alcohol bencílico y se tritura para neutralizar con una solución estandarizada de hidróxido sódico hasta un punto final de rojo fenol. La concentración de grupos terminales carboxilo de la resina de poli(tereftalato de etileno) se expresa como equivalentes de ácido por millón de gramos de polímero.

Color. El color de las muestras se midió con un equipo Hunter Lab ColorQuest XE. Este instrumento usa una luminaria D65 y está configurado con un observador estándar CIE 2°. El color de las muestras se informa usando la escala de color CIELAB, donde L^* es una medida de brillo, a^* es una medida de rojo (valores positivos de a^*) o verde (valores negativos de a^*), y b^* es una medida de amarillo (valores positivos de b^*) o azul (valores negativos de b^*).

La turbidez de la preforma se mide en el mismo instrumento y se define como el porcentaje de transmitancia difusa CIE Y con respecto a la transmisión total CIE Y. Se informa generalmente en % de turbidez y % de turbidez por mil (0,001 pulgadas).

Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). La temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y punto de fusión (T_m) del polímero de PET se determinaron mediante DSC. Las mediciones se realizaron en un instrumento de DSC TA Instruments Modelo 2920 en atmósfera de nitrógeno. Las muestras se calentaron de 30 a 300 °C a 10 °C/minuto, se devolvieron a temperatura ambiente y se calentaron nuevamente a 300 °C a 10 °C/minuto. T_g , T_c y T_m se midieron durante el primer y segundo ciclos de calentamiento. Se informan los valores del segundo ciclo de calentamiento.

Tiempo2 1/2. Es el tiempo medio de cristalización.

Porcentaje de cristalinidad (% crist.). El porcentaje de cristalinidad es la fracción de la viruta que es cristalina. En una muestra amorfa, el primer calentamiento tiene poca o ninguna cristalinidad y el segundo calentamiento tendrá la cristalinidad impartida por el primer calentamiento.

Cristalinidad de pared lateral. La cristalinidad de pared lateral representa la cantidad de cristalización en la pared lateral que provendría de cristalización por orientación o aleatoria. Se mide usando una muestra de pared lateral en DSC. También puede determinarse mediante la densidad.

Ejemplo 6. Producción de resina de poliéster mediante proceso de éster

Las composiciones EG-001 y EG-002 se usaron para producir poliésteres mediante un proceso de éster estándar usando tereftalato de dimetilo (DMT) como restos ácidos. También se produjo un poliéster de control usando etilenglicol petroquímico estándar.

La polimerización se realizó en un reactor de vidrio equipado con agitador mecánico, columna de destilación, baño de aceite calentado y puerto de N_2 /vacío.

Se cargaron 54,6 g de un diol en el reactor con 77,6 g de DMT y 0,0261 g de $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$. La temperatura de la mezcla se aumentó a 160 °C y se mantuvo hasta que se fundió DMT y comenzó el desprendimiento de metanol.

Después de aproximadamente 30 minutos, la temperatura se aumentó gradualmente a 190 °C y se mantuvo en este valor durante aproximadamente 140 minutos. Al final de este período, se recogió la cantidad teórica de metanol en el receptor de destilación.

- 5 Se añadieron 0,0129 g de H_3PO_4 (como solución en EG al 1 % en peso fosforoso) y, 5 minutos después, se añadieron 0,0193 g de Sb_2O_3 (como solución en EG al 1 % en peso de antimonio) a la mezcla de reacción. A continuación, la temperatura de la mezcla se aumentó gradualmente hasta 265 °C y, simultáneamente, la presión se redujo gradualmente a 1 mmHg. Durante este tiempo, la mayor parte del exceso molar de EG se retiró por destilación.
- 10 Después de alcanzar un vacío total, la temperatura se aumentó a 275 °C o 285 °C, según el experimento ("Temperatura S3"), y la mezcla se polimerizó con agitación durante aproximadamente 2 horas ("Tiempo S3"). Al final de esta etapa, el reactor se devolvió a la presión atmosférica con N_2 y el polímero recuperado. En la Tabla 7 se informa la caracterización de las propiedades principales de las muestras. Se ha de observar que las muestras producidas con mezclas de origen biológico de etilenglicol y 1,2-dioles tienen propiedades similares a la muestra de control producida con etilenglicol puro. El color se midió sobre placa gruesa de 3,175 mm (1/8").

Tabla 7. Comparación de poliéster producido mediante proceso de éster con etilenglicol puro (DMT-01) y mezclas de origen biológico de etilenglicol y 1,2-dioles

ID de muestra	Glicol	Temp. S3 (°C)	Tiempo S3 (h)	IV	COOH	b*	2ª Tm
DMT-01	Petro-EG estándar	275	2	0,556	39	4,22	255,00
DMT-02	EG-001	275	2	0,549	24	3,58	256,48
DMT-03	EG-001	285	2	0,570	34	6,57	257,80
DMT-04	EG-002	275	2,5	0,470	49	2,67	252,31

- 20 Como puede observarse fácilmente, el color de la resina de poliéster sin ningún tóner es adecuado para realizar preformas y botellas para uso comercial.

EJEMPLO 7. Producción de resina de poliéster mediante proceso de esterificación directa

- 25 La muestra EG-001 se usó para producir resina de poliéster mediante esterificación directa estándar. También se produjo una muestra de control partiendo de etilenglicol petroquímico estándar.

- 30 Se cargaron 684 g de etilenglicol y 0,36 g de acetato de litio en el reactor (temperatura de aceite de 180-225 °C) usando un sistema de bombas presurizadas y se agitaron. Se cargaron 1591 g de ácido tereftálico (TPA) y 51 g de ácido isoftálico (IPA) en atmósfera de nitrógeno inmediatamente después del etilenglicol. El reactor se presurizó con nitrógeno a 29 psi y la temperatura del aceite se aumentó en rampa para ser superior a 265 °C al final de la esterificación. Cuando se completó la esterificación (los factores indicativos son: disminución de la temperatura del cabezal, claridad del lote, cantidad de destilado, temperatura del polímero), se añadieron H_3PO_4 (como solución en EG al 1 % en peso fosforoso) y, 5 minutos después, Sb_2O_3 (como solución en EG al 1 % en peso de antimonio) a la mezcla de reacción para obtener aproximadamente 11 ppm de P y aproximadamente 290 ppm de Sb en el polímero final. A continuación, la presión se redujo mediante rampa de presión hasta vacío total. La temperatura del aceite se aumentó en rampa a 275 °C. Una vez se obtuvo la potencia de agitador deseada, el material polimerizado se forzó desde el vaso de polimerización con nitrógeno y se convirtió en microgránulos.

- 40 Las propiedades principales de los microgránulos obtenidos con etilenglicol petroquímico estándar y EG 001 se informan en la Tabla 7. También en el caso de esterificación directa, los poliésteres producidos con etilenglicol puro y mezclas de origen biológico de etilenglicol y 1,2-dioles tienen propiedades similares.

Tabla 7. Comparación de poliéster producido mediante esterificación directa con etilenglicol puro (TPA-01) y mezcla de origen biológico EG 001 de etilenglicol y 1,2-dioles

ID de muestra	Glicol	IV, dl/g	COOH meq/kg	P ppm	Sb ppm	L*	a*	b*	% mol DEG	% mol IPA	
TPA-01	Petro-EG estándar	0,472	17	11	269	67,9	-2,4	5,4	2,4	3,4	
TPA-02	EG-001	0,472	16	9	308	67,7	-1,6	12,1	2,2	3,3	

Incluso el valor de b* de 12,1 es adecuado para preformas y botellas.

Ejemplo 8. Polimerización en estado sólido.

Se sometieron muestras de resina de poliéster TPA-01 de control y TPA-02 de origen biológico, preparadas mediante esterificación directa, a aumento de IV mediante polimerización en estado sólido (SSP) estándar. El proceso se realizó en un horno de vacío a una temperatura de 210 °C y una presión de 1-2 mbar. La IV de la resina final fue 0,76 dl/g tanto para el PET obtenido con EG petroquímico (ID de muestra: SSP-01) como para el preparado con EG-001 (ID de muestra: SSP-06).

Ejemplo 9. Preparación de preformas y botellas

Se usaron la muestra de control SSP-02 y la muestra de origen biológico SSP-06 para producir preformas de botella de poliéster mediante un proceso de moldeo por inyección estándar.

El moldeo por inyección se realizó en una unidad de inyección de cavidad individual Arburg 1000-420C, que tiene un barril de 30 mm y está equipada con un robot de refrigeración. La preforma fue un diseño de 27,8 g, con un grosor de pared de 4,0 mm y acabado PCO de 28 mm estándar. La resina de poliéster se secó durante aproximadamente 6 horas a 175 °C en un secador de aire de lecho desecante y se mezcló en seco con diversas cantidades de la mezcla de tóner de Amaplast Blue HB (Colour Index Solvent Blue 138, número CAS 403668-77-9) y Amaplast Violet PK (Colour Index Solvent Violet 50, número CAS 403668-75-8) en una proporción molar de 0,93 partes de Blue HB con respecto a 0,67 partes de Blue 138 para conseguir un tono de color de la preforma de gris neutro. A continuación, el poliéster de interés se moldeó por inyección a 285 °C (temperatura de barril) con un tiempo de ciclo de 18 segundos. Las primeras 3 preformas se descartaron y el resto se recogieron según se produjeron.

La Tabla 8 resume las propiedades principales de las preformas producidas. La preforma de la muestra de origen biológico SSP-06 se caracterizó mediante todas las técnicas.

Tabla 8. Comparación de preformas producidas a partir de poliéster de origen biológico y derivado del petróleo.

ID de muestra	Muestra de poliéster predecesora	Tóner ppm	L*	a*	b*	Tm	Tc	Tg	% crist.	Tiempo 1/2
Preforma-01	SSP-02	ninguno	58,22	-0,26	12,31	NA	NA	NA	NA	NA
Preforma-02	SSP-02	2	56,57	0,51	7,55	NA	NA	NA	NA	NA
Preforma-03	SSP-06	2,4	58,49	-0,01	6,66	NA	NA	NA	NA	NA
Preforma-04	SSP-06	4,8	55,03	1,26	3,66	242,1	143,3	78,3	<1	76,3

El uso de una pequeña cantidad del tóner indicado consiguió un color gris neutro para las dos preformas que contenían EG petroquímico estándar y EG-001. El uso del tóner es convencional. La resina de poliéster con tóner es una realización preferente. Es notable la similitud de los colores de las preformas. Es inesperado que los colores sean lo suficientemente similares como para que la misma cantidad de tóner consiga casi el mismo color tanto en la resina de poliéster derivada del petróleo como en la resina de poliéster de origen biológico.

Las preformas de origen biológico (Preforma-03 y Preforma-04) se convirtieron en botellas de 500 ml con una máquina de moldeo por soplado Sidel SBO1.

La Tabla 9 resume las propiedades de las botellas producidas. Es notable que las propiedades ópticas de las botellas sean completamente compatibles con los requisitos para aplicaciones de botellas.

Tabla 9. Propiedades de botellas de origen biológico

	Muestra de preforma predecesora	Turbidez	L*	a*	b*	% de cristalinidad de pared lateral
Botella-01	Preforma-03	1,95	89,98	-0,22	1,89	NA
Botella-02	Preforma-04	2,67	89,13	-0,04	1,48	25,81

Los ejemplos informados ponen de relieve que la composición desvelada que comprende etilenglicol y 1,2-dioles es adecuada para producir resina, preformas y botellas de poliéster.

REIVINDICACIONES

1. Una botella de poliéster o preforma de poliéster que comprende una resina de poliéster, dicha resina de poliéster preparada a partir de una composición que comprende una pluralidad de dioles que comprende etilenglicol, y dioles seleccionados entre el grupo de dioles que tiene una fórmula de $C_nH_z(OH)_2$, donde n es el número total de carbonos y es un número entero en el intervalo de 3 a 20, z es un número entero en el intervalo de 0 a 2n, y C₁ y C₂ están unidos cada uno a uno de los grupos OH de la fórmula en donde al menos una parte de la pluralidad de dioles está comprendida por dioles de origen biológico y la suma de los % en moles de todos los dioles en la composición es un 100 % en moles, en donde la composición que comprende la pluralidad de dioles está sustancialmente exenta de dioles que absorben luz a una longitud de onda de 275 nm, de modo que el porcentaje de transmisión de luz de la composición a una longitud de onda de 275 nm sea mayor que un 40 %.
2. La botella de poliéster o preforma de poliéster de la reivindicación 1, en donde el porcentaje de transmisión de luz de la composición que comprende la pluralidad de dioles a una longitud de onda de 275 nm es mayor que un valor seleccionado entre el grupo que consiste en 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % y 95 %.
3. La botella de poliéster o preforma de poliéster de la reivindicación 1 o 2, en donde la pluralidad de dioles comprende además al menos un diol cíclico de fórmula $C_mH_x(OH)_2$ donde m es el número total de átomos de carbono y es un número entero mayor que 4 y $x = 2m - 2$.
4. La botella de poliéster o preforma de poliéster de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el porcentaje en moles de etilenglicol de los dioles de la composición que comprende la pluralidad de dioles es mayor que un valor seleccionado entre el grupo que consiste en 80 %, 85 %, 90 %, 95 % y 98 %.
5. La botella de poliéster o preforma de poliéster de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde los dioles de fórmula $C_nH_z(OH)_2$ se seleccionan además entre el grupo que consiste en 1,2-propilenglicol, 1,2-butanodiol y 1,2-pentanodiol.
6. La botella de poliéster o preforma de poliéster de la reivindicación 5, en donde uno de los dioles de fórmula $C_nH_z(OH)_2$ es 1,2-propilenglicol y está presente en menos de un valor seleccionado entre el grupo que consiste en 15, 12, 10, 7, 5, 3 y 2 por ciento en moles de los dioles en la composición que comprende la pluralidad de dioles.
7. La botella de poliéster o preforma de poliéster de la reivindicación 5, en donde uno de los dioles de fórmula $C_nH_z(OH)_2$ es 1,2-butanodiol y está presente en menos de un valor seleccionado entre el grupo que consiste en 10, 8, 5, 3, 2 y 1 por ciento en moles de los dioles en la composición que comprende la pluralidad de dioles.
8. La composición de la reivindicación 5, en donde uno de los dioles de fórmula $C_nH_z(OH)_2$ es 1,2-pentanodiol y está presente en menos de un valor seleccionado entre el grupo que consiste en 5, 4, 3, 2 y 1 por ciento en moles de los dioles en la composición que comprende la pluralidad de dioles.
9. La botella de poliéster o preforma de poliéster de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la pluralidad de dioles comprende además al menos un diol cíclico de fórmula $C_mH_x(OH)_2$ donde m es el número total de átomos de carbono y es un número entero mayor que 4 y $x = 2m - 2$, y C₁ y C₂ están unidos cada uno a un OH de la fórmula.
10. La botella de poliéster o preforma de poliéster de la reivindicación 9, en donde el al menos un diol cíclico de fórmula $C_mH_x(OH)_2$ está presente en menos de un valor seleccionado entre el grupo que consiste en 2, 1,5, 1, 0,5, 0,3 y 0,2 por ciento en moles de los dioles en la composición que comprende la pluralidad de dioles.
11. La botella de poliéster o preforma de poliéster de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en donde el al menos un diol cíclico de fórmula $C_mH_x(OH)_2$ se selecciona entre el grupo que consiste en 1,2-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol y 1,2-cicloheptanodiol.
12. La botella de poliéster o preforma de poliéster de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el porcentaje de transmisión de luz de la pluralidad de dioles a una longitud de onda de 275 nm es mayor que un valor seleccionado entre el grupo que consiste en 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % y 95 %.
13. La botella de poliéster o preforma de poliéster de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde los dioles de origen biológico se obtienen a partir de la conversión de una corriente de materia prima de biomasa lignocelulósica.
14. La botella de poliéster o preforma de poliéster de la reivindicación 13, en donde al menos un 25 % en moles de los dioles en la composición son dioles de origen biológico obtenidos a partir de la conversión de una corriente de materia prima de biomasa lignocelulósica.
15. La botella de poliéster o preforma de poliéster de la reivindicación 13, en donde al menos un 50 % en moles de los dioles en la composición son dioles de origen biológico obtenidos a partir de la conversión de una corriente de materia prima de biomasa lignocelulósica.

- 5 16. La botella de poliéster o preforma de poliéster de la reivindicación 13, en donde al menos un 75 % en moles de los dioles en la composición son dioles de origen biológico obtenidos a partir de la conversión de una corriente de materia prima de biomasa lignocelulósica.
17. La botella de poliéster o preforma de poliéster de cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en donde la composición comprende etilenglicol derivado del petróleo.
- 10 18. La botella de poliéster o preforma de poliéster de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde todos los dioles de la pluralidad de dioles son dioles de origen biológico obtenidos a partir de la conversión de una corriente de materia prima de biomasa lignocelulósica.
- 15 19. La botella de poliéster o preforma de poliéster de cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, en donde al menos una parte de la pluralidad de dioles obtenida a partir de la conversión de una corriente de materia prima de biomasa lignocelulósica se ha obtenido a partir de una corriente líquida que comprende azúcares C5 y C6 solubilizados que se ha retirado de la corriente de materia prima de biomasa lignocelulósica y la cantidad de azúcares C5 solubilizados en la corriente líquida es mayor que la cantidad de azúcares C6 solubilizados.
- 20 20. La botella de poliéster o preforma de poliéster de la reivindicación 19, en donde la resina de poliéster comprende además restos ácidos y al menos un 85 % en moles de los restos ácidos se obtienen a partir de ácido tereftálico o su éster de dimetilo.

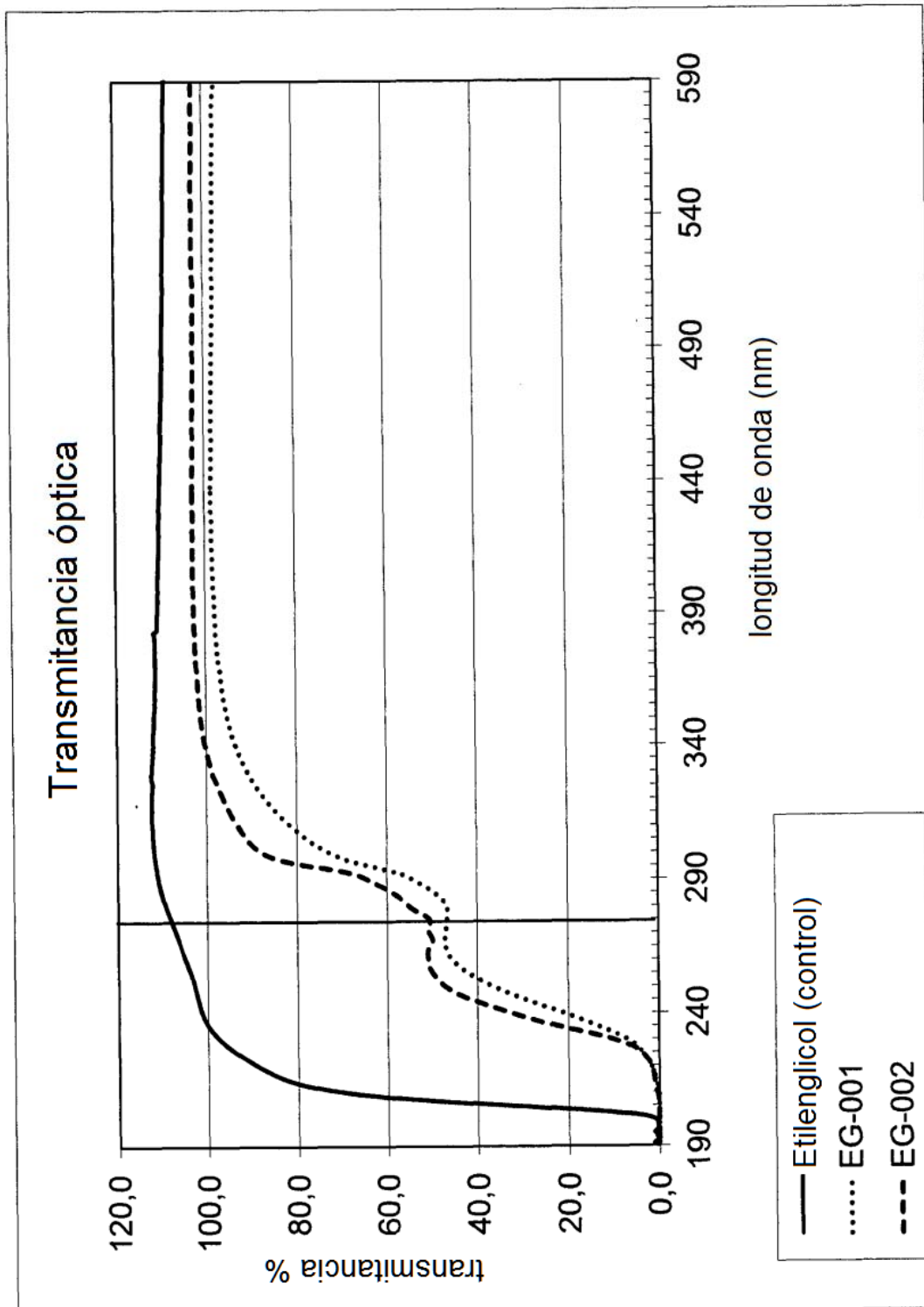


FIGURA 1