



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 346 851**

51 Int. Cl.:
D21C 3/04 (2006.01)
D21C 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01994872 .8**
96 Fecha de presentación : **28.12.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1368531**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2003**

54 Título: **Método para producir furfural, ácido acético y ácido fórmico a partir de licor residual de cocción de pasta.**

30 Prioridad: **29.12.2000 FI 20002886**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.10.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.10.2010

73 Titular/es: **Chempolis Oy**
Lääketehtaantie 1
90650 Oulu, FI

72 Inventor/es: **Rousu, Esa;**
Rousu, Pasi;
Anttila, Juha;
Tanskanen, Juha y
Rousu, Paivi

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 346 851 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).

ES 2 346 851 T3

DESCRIPCIÓN

Método para producir furfural, ácido acético y ácido fórmico a partir de licor residual de cocción de pasta.

5 Antecedentes del invento

10 El invento se refiere a la recuperación de productos químicos de cocción en procesos de producción de pasta basados en productos químicos orgánicos, en particular en procesos basados en ácido fórmico y ácido acético. En el proceso del invento, la recuperación de los ácidos de cocción se dispone para llevarse a cabo en condiciones que permiten la producción de más ácidos de cocción a partir de hemicelulosa y lignina disueltas incluidas en el licor de cocción usado y en la liberación simultánea de ácidos ligados al material disuelto por desesterificación para compensar por las pérdidas de productos químicos de cocción. Al mismo tiempo se forma furfural, que se utiliza como un extractante en la recuperación de productos químicos de cocción por destilación.

15 Los productos químicos usados en la producción de pasta tienen que recuperarse y reutilizarse con el máximo rendimiento posible por razones ambientales, legislativas y económicas. En los procesos de producción de pasta convencionales, en los que se usa material de madera como materia prima, la recuperación de productos químicos de cocción ha sido más bien satisfactoria. Se ha tenido éxito también en la reducción de la cantidad de compuestos de azufre contenidos en los gases de escape. Sin embargo, en varios países, la disponibilidad limitada de material de madera constituye un problema cuando tiene que aumentarse la producción, y por ello se han hecho intentos para reemplazar la madera por fuentes que no sean madera. Sin embargo, en tales procesos de pasta de paja, la recuperación de productos químicos no ha sido satisfactoria. Hasta la fecha no ha resultado económicamente factible implementar una instalación de fabricación de pasta que funcione de acuerdo con el principio de "libre total de efluente".

25 En los procesos de producción de pasta basados en productos químicos orgánicos, es particularmente importante la recuperación rentable de productos químicos, porque los productos químicos orgánicos son típicamente más caros que los productos químicos inorgánicos, y por ello el rendimiento de su recuperación tiene una influencia considerable en la economía de la totalidad del proceso.

30 Hasta la fecha, los procesos de la técnica anterior basados en productos químicos orgánicos han implicado pérdidas considerables de productos químicos. Ni los procesos de recuperación de productos químicos han sido sencillos y baratos. Los procesos mejor conocidos de producción de pasta basados en compuestos orgánicos incluyen los procesos Allcell, Orgaanocell, Milox y Formacell.

35 En la recuperación de productos químicos, el objeto es habilitar de la forma más rentable y económica que sea posible la reutilización de productos químicos sin cargar el medio ambiente.

40 La recuperación de productos químicos basada en procesos de producción de pasta sobre ácidos y alcoholes se ha descrito, por ejemplo, en los documentos WO 93/15261 (concedido a Lora J.H. y colaboradores), EP 0584 675 A1 (concedido a Nimz, H.H. y en el artículo de Pohjanvesi, S. y colaboradores, titulado "Technical and economical feasibility study of the Milox process", en "The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry", junio 6-9, 1955, volumen 2, páginas 231-236. En estos procesos de la técnica anterior, la recuperación de ácidos se basa en procesos de separación térmica y destilación.

45 El equilibrio vapor-líquido entre ácidos orgánicos y entre ácidos orgánicos y furfurales, así como la separación por destilación, se describen, por ejemplo, en el documento de Hunsmann, & Simmrock, K.H., Trennung von Wasser, Ameisensäure und essigsäure durch Azeotrop Destillation, CEIME Ingenieur Technique 38 (19) 1966, páginas 1053-1059 y en el documento de Tsirlin, Yu., A., titulado "Estudios de equilibrio vapor-líquido" en el sistema furfural-agua-ácido-acético, Zhurnal Prikladnoi Khimiii 35 (1962), n° 2, páginas 409-416.

50 La solicitud de patente finlandesa 980995 (WO 99/57634) (Chempolis Oy) describe un proceso de producción de pasta basado en ácido fórmico y ácido acético y un proceso para regenerar ácido de cocción por evaporación y destilación. El licor de cocción concentrado en un evaporador de fase múltiple hasta una concentración de ácidos disueltos del 50% al 89%, y se destila agua de los ácidos diluidos por medio de sobrepresión hasta la concentración típica total del ácido fórmico y del ácido acético, es decir, 80% al 90%, y este ácido mezclado se retorna para cocción.

55 La solicitud de patente finlandesa n° 973474 (WO 99/105959) describe un proceso para la recuperación de ácido fórmico químicamente ligado a partir de pasta. El proceso utiliza ácido fórmico libre.

60 Definiciones relacionadas con el invento

65 La expresión "azeotrópico" significa una mezcla cuyas composiciones de vapor y líquido en equilibrio son iguales. El azeótropo corresponde a un punto extremo (mínimo, máximo, o punto de inflexión) en la isotérmica de temperatura de ebullición o en la isóbara de presión de vapor.

La expresión "destilación azeotrópica" significa o bien la destilación de mezclas azeotrópicas o bien la destilación en la que se añade al proceso un componente que forma azeótropos (componente de arrastre).

ES 2 346 851 T3

La expresión “destilación extractora” significa una destilación en la que un componente miscible (de arrastre) de punto de ebullición relativamente alto y que no forma un azeótropo se añade a la columna de destilación por encima de la corriente de alimentación real.

5 La expresión “heteroazeótropo” significa un azeótropo en el que la fase de vapor coexiste con dos fases líquidas.

La expresión “destilación heteroazeotrópica” significa, o bien la destilación de mezclas azeotrópicas, o bien una destilación en la que se añade al proceso un componente (de arrastre) que forma heteroazeótropos.

10 La expresión “destilación heteroazeotrópica-extractora” significa una destilación combinada heteroazeotrópica y extractora. El componente de punto de ebullición relativamente alto que se va a añadir es selectivo y miscible con uno o más componentes de la mezcla con punto de ebullición más bajo que se van a separar y forma un azeótropo con uno de los componentes restantes.

15 La expresión “procesos de separación térmica” significa la separación de uno o más componentes de una mezcla que los contiene por medio de calor utilizando los diferentes puntos de ebullición de los componentes. Son ejemplos de procesos de separación térmica la evaporación y la cristalización.

20 La expresión “desesterificación” significa la hidrólisis de un éster, es decir, la conversión de ácidos químicamente ligados desde la forma de éster a la de ácidos libres.

Breve descripción del invento

25 El objeto del invento es proveer un proceso de producción de pasta basado en productos químicos orgánicos en el que se ha perfeccionado más la formación y recuperación de productos químicos de cocción. El invento se basa en formar más ácidos de cocción durante la fase de recuperación de los productos químicos de cocción a partir de la sustancia orgánica disuelta incluida en el licor de cocción, tal como hemicelulosa o lignina, y liberar los ácidos químicamente ligados a los sólidos en el licor de cocción. El proceso produce además furfural, que se usa en la recuperación de los productos químicos de cocción contenidos en la fase de destilación. Se forman ácido fórmico, 30 ácido acético y furfural cuando reacciona la sustancia orgánica disuelta. El ácido acético se forma a partir de grupos acetilo de la materia prima de la instalación, por ejemplo. La actividad catalítica del ácido fórmico y de otros ácidos incluidos en la mezcla se utiliza en la desesterificación y degradación de hemicelulosa y lignina.

35 El objeto del invento se consigue con un proceso que se caracteriza por lo que se describe en las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas del invento se describen en las reivindicaciones subordinadas.

Breve descripción de las figuras

40 La Figura 1 ilustra una realización del invento por medio de un diagrama de proceso.

La Figura 2 ilustra una realización práctica de la etapa de destilación incluida en el proceso de acuerdo con el invento como un diagrama de flujo.

Descripción detallada del invento

45 El invento se refiere a un proceso para formar ácido fórmico, ácido acético y furfural y para la recuperación de ácido fórmico y ácido acético en un proceso de producción de pasta en que se usa como el producto químico de cocción una mezcla ácida que contiene principalmente ácido fórmico y ácido acético como el producto químico de cocción, cuyo proceso comprende una etapa de cocción de pasta, separación del licor de cocción de la pasta, lavado 50 de la pasta y una etapa de recuperación de los productos químicos de cocción.

El proceso se caracteriza por las etapas siguientes:

55 a) evaporar el licor de cocción usado obtenido de la separación del licor de cocción de la pasta, que produce como un condensado una mezcla concentrada de ácido que contiene ácido fórmico y ácido acético y se retorna al menos parcialmente a la cocción, y como residuo de evaporación un concentrado de evaporación, donde se han formado ácido acético, ácido fórmico y furfural en la evaporación de la sustancia orgánica incluida en el licor de cocción usado y/o de los ácidos químicamente enlazados incluidos en la misma,

60 b) separar la parte volátil y el residuo de evaporación del concentrado de evaporación,

65 c) separar una mezcla de ácido acético y ácido fórmico, agua y furfural de la parte volátil del concentrado de evaporación y posiblemente de parte del concentrado de evaporación del licor de cocción por destilación, que comprende una fase de destilación azeotrópica-extractora mediante la utilización del furfural formado y recuperado en el proceso,

d) retornar a la cocción la mezcla de ácido fórmico y ácido acético obtenida de la destilación, retornar al menos una parte de furfural a la destilación de la etapa c), recuperar el resto de furfural y retornar agua para lavar la pasta.

ES 2 346 851 T3

En relación con el presente invento, la expresión “licor de cocción usado” se refiere al licor de cocción que se ha obtenido de la cocción y del cual se ha separado la pasta. Además de los productos químicos de la cocción, es decir, ácido fórmico y ácido acético, y agua, el licor de cocción usado contiene sustancia orgánica obtenida de la materia prima de la pasta. La sustancia orgánica contenida en el licor de cocción es principalmente sustancia orgánica disuelta, pero el licor podría contener también trazas sólidas. La sustancia orgánica disuelta en el licor de cocción consiste principalmente en hemicelulosa y lignina, que se han disuelto en el licor de cocción durante la cocción del material de la instalación usado como la materia prima para la pasta. La hemicelulosa contiene pentosas, tales como xilosa.

La composición química de cocción del licor de cocción varía típicamente en el intervalo de 40% al 80% de ácido fórmico y 8% al 50% de ácido acético, y el resto es agua.

El proceso del invento funciona en cualquier proceso de producción de pasta basado en ácidos orgánicos. El proceso funciona en un amplio intervalo de concentraciones de ácidos, y la recuperación de productos químicos no limita en modo alguno las concentraciones de los ácidos de cocción. Las concentraciones de ácido fórmico y ácido acético podrían variar en el intervalo en el que se realiza normalmente la cocción. Típicamente se usa una composición de ácidos de cocción que contiene del 40% al 80% de ácido fórmico y de un 8% a un 40%, preferiblemente de un 10% a un 40%, de ácido acético. Sin embargo, el proceso del invento funciona también con composiciones de ácidos de cocción que contengan solamente o bien ácido fórmico o bien ácido acético, es decir, que la cantidad de ácido fórmico y de ácido acético podría variar del 0% al 100%.

En el proceso de acuerdo con el invento, el licor de cocción usado obtenido de la separación de pasta se evapora, típicamente a una temperatura elevada. Si se usa baja presión, se puede realizar también la evaporación a menores temperaturas. El condensado obtenido de la evaporación es una mezcla concentrada de ácido fórmico y ácido acético cuya concentración esté en un intervalo adecuado de tal manera que se pueda retornar a la cocción como tal. Si es necesario, algunos de los condensados obtenidos de la evaporación se pueden introducir en la etapa de destilación para concentrar la mezcla de ácidos obtenida como el condensado.

El residuo de la evaporación del licor de cocción es un concentrado de evaporación en el que se han formado más ácido acético, ácido fórmico y furfural durante la evaporación de la sustancia orgánica disuelta incluida en el licor de cocción, es decir, principalmente de hemicelulosa y lignina. Ácidos orgánicos, típicamente ácido fórmico y ácido acético, se han formado también en el concentrado de evaporación a partir de ácidos ligados a los sólidos contenidos en el licor de cocción. Estos ácidos se encuentran típicamente en forma de ésteres. Por tanto, se produce una desesterificación durante la evaporación, y se obtienen más ácidos de cocción para el concentrado de evaporación también por medio de la desesterificación.

La parte volátil y el residuo de la evaporación se separan del concentrado de la evaporación.

Una mezcla de ácido fórmico y ácido acético, y agua y furfural se separan por destilación de la parte volátil del concentrado de la evaporación y posiblemente de parte de los condensados procedentes de la evaporación del licor de cocción. La destilación incluye una fase de destilación azeotrópica-extractora que utiliza el furfural formado y recuperado en el proceso. El ácido fórmico, el ácido acético y el furfural se recuperan por destilación de éstos del agua usando el furfural formado en el proceso como una ayuda de destilación en la destilación. La destilación produce una mezcla de ácido fórmico y ácido acético que se puede utilizar como tal en la cocción.

El porcentaje de sólidos secos del licor de cocción usado antes de la etapa a) de la evaporación está típicamente en el intervalo del 5% al 15%, que típicamente contiene del 10% al 45% de hemicelulosa y del 90 al 55% de lignina.

En la etapa (a), el licor de cocción típicamente se evapora para obtener un porcentaje de sólidos secos del 20% al 85%, preferiblemente del 40% al 80%.

La evaporación del licor de cocción en la etapa (a) se realiza típicamente a una temperatura comprendida entre 69° y 180°C, usando baja presión o sobrepresión. La etapa (a) de evaporación incluye típicamente una o más fases, de las que al menos una se lleva a cabo a una temperatura mayor de 100°C. La evaporación se puede realizar mediante cualquier proceso convencional.

La reacción del concentrado de la evaporación se puede monitorizar midiendo el porcentaje de xilosa del concentrado. En ese caso se obtienen ácido fórmico, ácido acético y furfural como productos de la reacción. Cuanto menor sea el porcentaje de xilosa en el concentrado, más completamente habrá reaccionado la sustancia orgánica incluida en el licor de cocción. Si tienen que producirse unas cantidades de productos químicos de cocción y de furfural tan grandes como sea posible, la evaporación se continúa hasta que el concentrado no contenga sustancialmente una sustancia orgánica que reaccione, tal como xilosa. Al mismo tiempo, también se desesterifica el licor de cocción.

Si no es conveniente continuar la evaporación, y todavía queda sustancia orgánica, se puede hacer reaccionar el concentrado de evaporación obtenido en la etapa (a) a una temperatura elevada sin evaporación con tiempos de retención variables (etapa (1a) del proceso de acuerdo con el invento). En ese caso, se pueden formar en el concentrado más ácido fórmico, ácido acético y furfural. Esta reacción adicional se realiza típicamente a una temperatura de 50° a 250°C. El tiempo de reacción es típicamente de 0,5 minutos a 24 horas. La reacción adicional se puede realizar, por ejemplo, en un reactor separado. También en esta etapa se desesterifica el licor de cocción y se puede monitorizar la

ES 2 346 851 T3

formación de ácido fórmico, ácido acético y furfural mediante la medida del porcentaje de xilosa de la mezcla de la reacción.

5 Alternativamente, se puede introducir una parte de los condensados de la evaporación del licor de cocción en la destilación antes de la etapa de la reacción adicional.

10 El proceso del invento podría contener también una etapa (a0), en la que se añade agua o solución de ácidos diluida al concentrado de la evaporación obtenido de la evaporación del licor de cocción. El agua podría proceder de diferentes tramos de la circulación cerrada de agua del proceso, y la solución diluida de ácidos podría ser, por ejemplo, una mezcla diluida de ácidos de lavado obtenida, bien como tal, o bien en forma concentrada procedente de la fase de lavado de la pasta. En relación con el presente invento, la expresión "ácidos de lavado" se refiere a los ácidos residuales en la forma de solución diluida de agua que se haya quedado en la pasta en la etapa de separación del licor de cocción y de ese modo haya terminado en las aguas de lavado separadas de la pasta. Las aguas de lavado podrían contener también pequeñas cantidades de sustancia orgánica basada en materia prima de la instalación.

15 Cuando se añade una mezcla diluida de ácidos al concentrado de evaporación obtenido en la etapa (a), la desesterificación se puede intensificar adicionalmente a medida que se liberan ácidos en forma de ésteres y químicamente ligados con los sólidos, y se forman más ácidos de cocción en la mezcla por medio de la desesterificación.

20 Los ácidos de lavado se pueden concentrar, por ejemplo, por evaporación de la misma manera que se ha descrito en relación con la evaporación de ácidos de cocción. Ello produce como condensado una mezcla diluida de ácidos que contiene agua, ácido fórmico y ácido acético. Se obtiene un concentrado de evaporación que se puede añadir al concentrado de evaporación obtenido como el residuo de la evaporación de ácidos de lavado.

25 En una realización del invento, la separación de la etapa (b) se realiza por secado. La etapa de secado típicamente tiene lugar después de las etapas (a), (a0) ó (a1). El secado produce un componente volátil, es decir, un condensado, una mezcla que contiene ácido fórmico, ácido acético y furfural, y lignina como residuo de secado. Toda o una parte de la mezcla de ácido fórmico, ácido acético y furfural se introduce en la etapa de destilación (c), en la que los componentes se separan usando furfural para separar el agua de los ácidos.

30 La etapa de secado se realiza típicamente a una temperatura de 40° a 170°C. El tiempo de secado es típicamente 24 horas. El secado se realiza típicamente hasta un porcentaje de sólidos secos del 75% al 99% del residuo de secado, preferiblemente del 85% al 97%. Se podrían formar también más ácido fórmico, ácido acético y furfural en la etapa de secado, si la mezcla a secar todavía contiene hemicelulosa y lignina que no hayan reaccionado.

35 Se puede realizar también una desesterificación sobre la sustancia que ya se haya secado mediante la adición de agua o de una solución diluida de ácidos al material seco (etapa (b2) del proceso de acuerdo con el invento). El material desesterificado se seca y/o re-evapora después de esta operación.

40 La parte volátil obtenida del secado, es decir, el condensado, y posiblemente parte de los condensados de la evaporación de licor de cocción, se destilan, lo cual produce como corrientes de producto una mezcla de ácidos de cocción que contiene ácido fórmico y ácido acético, y agua, furfural y ácido acético.

45 La etapa de destilación (c) incluye una fase de destilación azeotrópica-extractora que utiliza furfural. La destilación se lleva a cabo típicamente en dos o tres fases, en cuyo caso la fase de destilación azeotrópica-extractora es típicamente la primera fase de destilación. Las otras fases de destilación son destilaciones convencionales basadas en los diferentes puntos de ebullición de los componentes a separar.

50 La destilación azeotrópica-extractora, preferiblemente la destilación heteroazeotrópica-extractora, se realiza preferiblemente en un intervalo de presiones de 0,2 bares a 8 bares. El intervalo de presiones más preferible oscila alrededor de 1 bar.

55 En la fase de destilación azeotrópica-extractora, los condensados, que contienen agua, ácido fórmico, ácido acético y furfural, y se han obtenido de la fase (a1) y/o (b2), se introducen en una primera columna de destilación, posiblemente junto con los concentrados obtenidos de la concentración de aguas de lavado. Esta columna de destilación de la primera fase de destilación produce una mezcla que contiene furfural y agua como el producto de cabeza, y una mezcla que contiene ácido fórmico, ácido acético, agua y furfural como el producto de cola. La destilación azeotrópica-extractora se realiza típicamente cerca de la presión atmosférica normal o a una ligera sobrepresión.

60 La mezcla de furfural y agua obtenida como el producto de cabeza de la primera fase de destilación se separa en una fracción de furfural y en una fracción de agua. La separación se realiza típicamente por decantación.

65 Una parte del producto de cola de la primera fase de destilación, o todo él, se introducen en la segunda fase de destilación. Como el producto de cabeza de la segunda fase de destilación se obtiene una mezcla que contiene ácido fórmico y ácido acético, que se devuelve para cocción. Como el producto de cola se obtiene una mezcla que contiene furfural y posiblemente ácido acético.

ES 2 346 851 T3

El producto de cola obtenido de la segunda fase de destilación y que contiene ácido acético y furfural se introduce en la tercera fase de destilación, que produce ácido acético como el producto de cabeza y furfural como el producto de cola. El ácido acético obtenido como una corriente de producto final separada se recupera y se vende para uso como un producto comercial.

5

Como mínimo una parte de la fracción de furfural obtenida como producto de cabeza de la primera fase de destilación y/o del furfural obtenido como el producto de cola de la segunda o de la tercera fase de destilación se retornan a la primera fase de destilación para uso como una ayuda a la destilación en la destilación.

10 La corriente de furfural devuelta se introduce en una primera columna de destilación, típicamente a una sección situada por encima de la corriente de alimentación que contiene agua, ácido fórmico, ácido acético y furfural.

La parte de furfural que no se retorna a destilación se recupera y se utiliza como un producto comercial.

15 El proceso podría incluir también una etapa de pre-concentración antes de la fase de evaporación de la etapa (a).

El producto de lignina obtenido de la fase de secado se puede enfriar y granular.

20 El presente invento utiliza ácido acético formado en el proceso a partir de la materia prima de la instalación de fabricación, típicamente de los grupos acetilo. En el proceso se deja que se concentre el contenido de ácido acético de tal manera que, además del ácido fórmico, el licor de cocción contiene también ácido acético. En el sistema de recuperación de productos químicos de acuerdo con el invento, la destilación se lleva a cabo en un intervalo de destilación en el que se pueda realizar fácilmente la concentración a un ácido mezclado directamente adecuado para cocción. El azeótropo binario formado por agua y ácido fórmico y el azeótropo ternario de punto de inflexión formado por agua, ácido fórmico y ácido acético dividen esta mezcla en cuatro intervalos de destilación, cuyos límites no se pueden exceder por destilación convencional directa. Por esta razón, los productos obtenidos por destilación convencional no son reutilizables en el proceso. De acuerdo con el invento, el problema se puede solucionar utilizando la insolubilidad parcial de agua y furfural entre sí, la dependencia de los azeótropos con la presión, la capacidad de extracción del furfural y el azeótropo binario formado por furfural y agua. De ese modo, se pueden evitar soluciones de columnas complejas y densas y es innecesaria la concentración separada del ácido fórmico y el ácido acético.

30

La recuperación de ácidos de acuerdo con el invento incluye la destilación parcial de los condensados de evaporación en la que los ácidos se concentran y el ácido acético en exceso se extrae del proceso.

35 En la etapa de evaporación y secado del proceso de acuerdo con el invento, se forman ácido acético, ácido fórmico y furfural como productos de descomposición de la sustancia orgánica disuelta, que al mismo tiempo se desesterifica. Cuando los formatos y acetatos se hidrolizan adicionalmente a partir de la sustancia orgánica mediante la adición de agua o de una solución diluida de ácidos, se forman ácidos orgánicos y furfural como los productos descompuestos de sustancia orgánica. El furfural formado en el proceso se usa como el extractante de destilación en la concentración de ácidos. Esto tiene efectos ventajosos en la totalidad del proceso, dado que se pueden minimizar las pérdidas de ácidos por medio de la operación de separación de reactivos, en el proceso se puede producir furfural, se puede recuperar el furfural como un subproducto valioso en relación con la destilación de ácidos, y se puede usar el furfural como una ayuda en la destilación.

40

45 La recuperación y formación de ácidos de acuerdo con el invento se puede realizar en la práctica, por ejemplo, en la unidad de evaporación o en la unidad de secado utilizadas en la concentración de licores o en un reactor o reactores dispuestos en relación con estas unidades. El intervalo de temperaturas es típicamente de 40° a 170°C y el tiempo de retención de 0,5 minutos a 24 horas.

50 La etapa de destilación del proceso de acuerdo con el invento utiliza la insolubilidad parcial del agua y del furfural entre sí, la dependencia de los azeótropos de la presión, la capacidad extractora del furfural, y el azeótropo binario formado por furfural y agua.

55 En la sección de destilación del proceso de acuerdo con el invento, la mezcla de ácidos se concentra para hacerla reutilizable en la producción de pasta. Al mismo tiempo, se purifica el agua para que pueda usarse en el lavado de la pasta. Además, el furfural y el ácido acético se extraen en la forma más pura posible.

60 En el proceso azeotrópico-extractor, la separación se realiza usando una combinación de destilación azeotrópica y de destilación extractora convencional. En el proceso, el furfural se utiliza simultáneamente como el extractante y como el agente de formación de azeótropo para una separación eficiente de agua de los ácidos. Dependiendo de la temperatura, el furfural forma con el agua o bien un azeótropo homogéneo o bien un azeótropo heterogéneo. A una temperatura inferior a 120°C, el azeótropo es heterogéneo y por tanto, en el correspondiente intervalo de presiones, es decir, desde baja presión hasta ligera sobrepresión, el proceso se denomina con más precisión destilación heteroazeotrópica-extractora. En la destilación heteroazeotrópica-extractora de esta clase, el extractante tiene un efecto doble y genera dos fases líquidas.

65

En la fase de destilación azeotrópica-extractora del proceso de acuerdo con el invento, se introduce una corriente de extractante que contiene una gran cantidad de furfural en la parte superior de la primera columna de destilación

ES 2 346 851 T3

por encima de la corriente de alimentación que se va a separar. De la cabeza de la columna se obtiene una corriente cuya composición se aproxima a la composición de furfural-agua. Esta corriente se puede dividir por decantación en corrientes de agua y de furfural. De la cola de la columna se obtiene una mezcla concentrada de ácidos que contiene una gran cantidad de furfural y cuyo contenido de agua se puede reducir hasta un valor muy bajo si es necesario.

5 El producto de cola se introduce en la segunda columna. La mezcla de ácidos a retornar a la producción de pasta se obtiene de la cabeza de la columna, y de su cola se obtiene una mezcla de furfural y ácido acético. Esta mezcla se introduce en una tercera columna en la que se separan uno del otro el furfural y el ácido acético. La corriente de furfural concentrado obtenido como el producto de cola de la tercera columna se usa como corriente extractante en la primera columna, o bien el furfural así obtenido se recupera para uso como un producto comercial. Al menos una
10 parte de la corriente de furfural obtenido de la decantación de la primera fase de destilación se retorna de la misma manera a la primera fase de destilación para usar como una ayuda de destilación en la destilación.

La destilación azeotrópica-extractora permite la concentración de la mezcla de ácidos hasta la concentración necesaria en un amplio intervalo de presiones desde una presión baja hasta una ligera sobrepresión. Sin embargo, el
15 proceso funciona particularmente bien cerca de la presión normal (1 bar) o a una ligera sobrepresión, es decir, como una destilación heteroazeotrópica-extractora. En ese caso, los costes de inversión y de operación son ventajosamente menores. La presión no tiene un efecto significativo sobre el funcionamiento de la segunda y de la tercera columna.

A continuación se describe el invento por medio de un diagrama de proceso no restrictivo mostrado en la Figura 1.
20

En el diagrama de proceso de la Figura 1, la materia prima 10 a la que se va a extraer lignina, tal como bagazo o alpiste rosado se introduce a una fase de cocción 100. La mezcla concentrada de ácidos 18 obtenida a partir de la regeneración de ácidos de cocción y que contiene principalmente ácido fórmico y ácido acético se introduce también
25 en la fase de cocción 100. A la fase de cocción 100 le sigue una fase de separación 110 del licor de cocción en la que la pasta deslignificada 14 se separa del licor de cocción usado. El licor de cocción separado 16 así obtenido se introduce en una fase de evaporación 104, de la que se obtiene como condensado 18 una mezcla concentrada de ácido fórmico y ácido acético que se retorna a la fase de cocción 100, y un concentrado de evaporación 20 como residuo de evaporación en el que se han formado ácido fórmico, ácido acético y furfural a partir de la sustancia orgánica disuelta, que contiene hemicelulosa y lignina incluidas en el licor de cocción. El concentrado de evaporación 20 obtenido de la
30 fase de evaporación se hace reaccionar a una temperatura elevada sin evaporación en una fase de reacción adicional 110 en la que se pueden formar más ácido fórmico, ácido acético y furfural en la mezcla de la reacción de la sustancia orgánica disuelta incluida en el licor de cocción. Al mismo tiempo, se desesterifica la sustancia orgánica.

La pasta deslignificada 14 obtenida de la separación del licor de cocción se introduce en una fase 106 de lavado de
35 pasta, y la mezcla lavada 22 de ácidos obtenida del lavado de pasta se introduce en una fase de concentración 108 de ácidos de lavado, que produce una mezcla 23 que contiene agua y ácidos de cocción como condensado y un concentrado 24 de evaporación como residuo de evaporación. El condensado 23 se retorna a destilación. El concentrado 24 de evaporación obtenido de la evaporación de los ácidos de lavado se introduce en el mismo reactor que el concentrado de evaporación 20 obtenido de la evaporación de ácidos de cocción para una reacción adicional 110, donde se hace
40 reaccionar una mezcla de reacción que consiste en concentrados de evaporación a una temperatura elevada sin evaporación, y de ese modo se pueden formar más ácido fórmico, ácido acético y furfural en el concentrado de evaporación de la sustancia orgánica incluida en los concentrados de evaporación. Al mismo tiempo, los ácidos ligados se pueden liberar por desesterificación.

La mezcla 26 de reacción así obtenida se seda en una fase de secado 112, que produce agua, ácido fórmico, ácido
45 acético y furfural como condensado 28, que se introduce en una fase de destilación 28. Alternativamente, el condensado 28 obtenido del secado 112 se puede introducir también en la cocción 100. La lignina seca 30 se obtiene como residuo de secado del secado.

50 Alternativamente, el concentrado 24 de evaporación se puede alimentar también a la etapa 104 de evaporación.

En una realización alternativa, una mezcla no concentrada 36, 38 de ácidos de lavado obtenida del lavado de la
pasta se puede añadir también a la etapa de reacción adicional 110. Alternativamente, la mezcla no concentrada de
55 ácidos de lavado se puede introducir también a la fase de evaporación 104.

La mezcla no concentrada 36, de ácidos de lavado se puede añadir también a la fase de secado 112. Es también factible añadir la mezcla diluida de ácidos de lavado obtenida del lavado de la pasta al material que ya se haya secado y re-secar la mezcla acuosa después de las reacciones adicionales.

60 Las corrientes de producto obtenidas de la fase de destilación 114 son agua 40, que se retorna al lavado 106 de pasta, una mezcla concentrada 32 de ácido fórmico y ácido acético, que se retorna a cocción, y furfural 34, que se utiliza como ayuda de destilación en la destilación.

La Figura 2 ilustra con más detalle una realización práctica de la etapa de destilación del proceso según el invento
65 en forma de un diagrama de flujo. El condensado 23 obtenido de la evaporación de los ácidos de lavado y el condensado 28 obtenido de la fase de secado del licor de cocción que contiene agua, ácido fórmico, ácido acético y furfural se introducen en la primera columna de destilación 200. Una corriente 68 de furfural retornada de la tercera columna de destilación se introduce también en la primera columna de destilación. Una mezcla que contiene furfural y agua

ES 2 346 851 T3

se obtiene como el producto de cabeza 54 de la primera columna de destilación 200, que se separa en un decantador 230 de agua en una fracción de agua 56 (rica en agua) y en una fracción de furfural 58 (rica en furfural). La fracción de agua se retorna al lavado de pasta y la fracción de furfural 58 se envía a destilación para uso como ayuda de destilación en la destilación mediante la introducción de furfural en la primera columna de destilación 200 por encima de las corrientes de alimentación 23 y 28 que contienen agua, ácido fórmico, ácido acético y furfural.

El producto de cola 60 obtenido de la primera columna de destilación 200, que contiene agua, ácido acético, ácido fórmico y furfural, se introduce en la segunda columna de destilación 210, de la que se obtiene como el producto de cabeza 62 una mezcla de ácido fórmico y ácido acético que se retorna a cocción y una mezcla que contiene ácido y furfural como el producto de cola 64. Esta última mezcla 64 se introduce en la tercera columna de destilación 220, de la que se obtiene ácido acético (EtCOOH) como el producto de cabeza 66 de la destilación y furfural (F) como el producto de cola 68. El furfural se retorna a la primera fase de destilación. El furfural se puede vender también para uso como un producto comercial.

Preferiblemente se usan plantas herbáceas y madera dura como la materia prima en el proceso según el invento. A las plantas herbáceas en general se hace referencia como fuentes de fibra sin madera. Las fuentes de fibra más importantes incluyen paja, por ejemplo, paja de grano (arroz, trigo, centeno, avena, cebada), heno, por ejemplo, esparto, sabai y heno de limón, carrizo, por ejemplo papiro, carrizo común, caña de azúcar, es decir, bagazo y bambú, fibras bastas, por ejemplo, tallos de lino común y lino oleoso, kenaf, yute y cáñamo; fibras de hoja, por ejemplo cáñamo de maila y sisal, y pelo de semilla, como algodón y fibras de algodón. Una importante materia prima que crece en Finlandia es el alpiste rosado.

El proceso del invento es aplicable también a material de madera.

A continuación se describe el invento mediante ejemplos no restrictivos.

Ejemplo 1

Se coció bagazo usando una mezcla de ácidos de cocción que contenía un 42% de ácido fórmico y un 40% de ácido acético. El licor de cocción (porcentaje inicial de sólidos secos aproximadamente un 5%) se separó de la pasta de bagazo deslignificada y se concentró por evaporación a una temperatura de 62° a 79° C hasta un porcentaje de sólidos secos del 24,2%, siendo el porcentaje de furfural del licor de cocción del 0,3% y el porcentaje de xilosa en los sólidos secos del 37,3%. El licor de cocción concentrado se evaporó a escala piloto usando un evaporador de película delgada de una sola fase a una presión de 0,2 bares y a diferentes temperaturas. Se midieron los concentrados de evaporación los porcentajes de sólidos secos, xilosa y furfural. Los resultados se muestran en la Tabla 1 (los porcentajes de xilosa se han calculado a partir de los sólidos secos).

TABLA 1

Temperatura de camisa (0C)	Concentrado	Concentrado
	Xilosa (% en peso)	Furfural (% en peso)
130	21,4	0,6
150	19,3	0,6
160	16,9	0,7
170	10,5	1,1

A partir de los resultados aparece que la xilosa se descompone y se forma furfural. Los resultados muestran también que la descomposición de xilosa depende de la temperatura.

Como el condensado de la evaporación se obtuvo una mezcla concentrada de ácido fórmico y ácido acético.

Ejemplo 2

Bagazo conteniendo licor de cocción (porcentaje inicial de sólidos secos aproximadamente 5%) se concentró según se ha descrito en el Ejemplo 1 y se evaporó en un evaporador piloto a una presión de 0,2 bares. El porcentaje de sólidos secos del licor era el 35,7%. El evaporador se calentó mediante un serpentín de vapor rotatorio. El porcentaje (%) en

ES 2 346 851 T3

peso de los sólidos secos) de ácidos ligados, es decir, ácido fórmico (HCOOH) y ácido acético (AcOH) se midió a partir de los concentrados de alimentación y de producto final. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

	HCOOH ligado (% en peso)	AcOH ligado (% en peso)	Xilosa libre (% en peso)
Alimentación	2,3	9,1	25,3
Producto	1,0	3,1	1,4

Los resultados muestran que la xilosa incluida en el concentrado se descompone como en el Ejemplo 1. Esto puede verse como formación de furfural. Se observó también que se produce desesterificación.

Ejemplo 3

Bagazo que contenía licor de cocción (porcentaje inicial de sólidos secos aproximadamente un 5%) que se había concentrado por evaporación hasta un porcentaje de sólidos secos del 28%, se hizo reaccionar a una temperatura de 130°C en reactores de laboratorio. Se tomaron muestras de los porcentajes del reactor, de las que se analizaron los porcentajes de furfural, xilosa, ácido fórmico y ácido acético y de sólidos y se analizó la cantidad de ácidos ligados al principio y al final de la reacción. Los resultados de las medidas se han mostrado en las Tablas 3a y 3b. La Tabla 3a ilustra cómo varían los porcentajes de xilosa, furfural y sólidos secos en los ensayos en reactor, y la Tabla 3b ilustra la formación de ácidos en los ensayos en reactor (el porcentaje de xilosa se calculó a partir de los sólidos secos). En la Tabla 3b, la expresión “ácidos formados” se refiere a los ácidos que se formaron como resultado de la descomposición.

TABLA 3a

	Sólidos (% en peso)	Xilosa (% en peso)	Furfural (% en peso)
Al principio	27,7	20,0	1,2
Al final	21,0	5,7	5,4

TABLA 3b

	Ácidos libres			Ácidos ligados		Ácidos formados
	C (ácido)		Formados	C(ácido)		
	Al principio	Al final		Al principio	Al final	
	(g/l)	(g/l)	(g/l) (% en peso)	[% en peso] ^b		[% en peso] ^a
HCOOH	317	330	13 4,7	4,0	2,1	2,3
AcOH	267	292	(g/l) [% en peso] ^b	7,4	4,4	5,0

^a calculado a partir de la cantidad original de sólidos secos

^b calculado a partir de la cantidad dada de sólidos secos.

De las Tablas 3a y 3b se deduce que la xilosa se descompone, se forma furfural, el licor se desesterifica y los sólidos secos se descomponen. Se averiguó que se formaban también ácidos por medios distintos que la desesterificación.

ES 2 346 851 T3

Ejemplo 4

Un licor de cocción concentrado que contenía alpiste rosado (porcentaje de sólidos secos aproximadamente un 7,5%) se mezcló con una solución de agua que contenía un 10% de ácido fórmico, y la mezcla se hizo reaccionar a una temperatura de 120°C en ensayos de laboratorio. Se tomaron muestras de porcentajes del reactor, de las que se analizaron los porcentajes de ácido fórmico y ácido acético y la cantidad de ácidos ligados. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4

	Ácidos libres				Ácidos ligados		Ácidos formados
	C (ácido)		Formados		C(ácido)		
	t= 1h	t=6h			t= 1h	t=6h	
	(g/l)	(g/l)	(g/l) (% en peso) ^a		[% en peso] ^b		[% en peso) ^a
HCOOH	134	146	12	6,0	1,9	0,7	4,8
AcOH	15	24	9	4,5	3,1	0,2	1,6

^a calculado a partir de la cantidad original de sólidos secos.

^b calculado a partir de la cantidad dada de sólidos secos.

De la Tabla 4 se deduce que, mezclando agua (en la forma de mezcla diluida de ácidos) con el licor de cocción, se puede reducir la cantidad de ácidos ligados a un valor bajo y al mismo tiempo se pueden formar ácido fórmico y ácido acético por reacciones de descomposición.

Ejemplo 5

Este ejemplo describe la destilación de condensados obtenidos de la evaporación de ácidos de lavado y del secado del licor de cocción como una destilación heteroazeotrópica-extractora usando tres columnas de destilación (véase Tabla 5).

Una mezcla de condensados obtenida de la evaporación de ácidos de lavado y del secado del licor de cocción se introdujo a la primera columna de destilación. La mezcla contenía un 56% en moles de agua, un 23% en moles de ácido fórmico, un 18% en moles de ácido acético y un 3% en moles de furfural. La mezcla se introdujo a un caudal de 31 t/h. El furfural (producto de cola de la tercera columna de destilación) se introdujo también a la primera columna de destilación a un caudal de 10 t/h. La presión en la primera columna de destilación era de 1 bar. Se obtuvo una mezcla de agua y furfural como el producto de cabeza de la destilación y como producto de cola una mezcla que contenía agua, ácido fórmico, ácido acético y furfural.

El agua y el furfural se separaron por decantación del producto de cabeza de la primera columna. El producto de cola de la primera columna se introdujo en la segunda columna de destilación, de la que se obtuvo como el producto de cabeza una mezcla de ácido fórmico, ácido acético y furfural. El producto de cola de la segunda columna de destilación se introdujo en la tercera columna, de la que se separó ácido acético como el producto de cabeza y furfural como el producto de cola. El furfural se retornó a la primera columna para uso como ayuda de destilación en la destilación.

ES 2 346 851 T3

La Tabla 5 muestra las composiciones y caudales de la alimentación y los productos finales de diferentes fases de destilación.

TABLA 5

5

10

15

20

25

Caudal	Columna 1			Decantación		Columna 2
	Alimentación	Producto de cabeza	Producto de cola	Agua	Furfural	Producto de cabeza
Caudal (t/h)	31	11	32	8	1	22
c(agua)[% en moles]	56	92	20	98	18	25
c(HCOOH)[% en moles]	23	-	35	-	-	44
c(AcOH)[% en moles]	18	-	26	-	-	30
c(furfural)[% en moles]	3	8	19	2	82	1

30

Para una persona experta en la técnica, es obvio que, a medida que avanza la tecnología, el concepto del invento se puede implementar de diversas formas. Por tanto, el invento y sus realizaciones no se limitan a los ejemplos descritos anteriormente, sino que podrían variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para la formación de ácido fórmico, ácido acético y furfural y para la recuperación de ácido fórmico y ácido acético en un proceso de producción de pasta en el que se usa como producto químico de cocción una mezcla de ácidos que contiene principalmente ácido fórmico y ácido acético,

cuyo proceso comprende una fase de cocción de la pasta, la separación del licor de cocción de la pasta, el lavado de la pasta y una fase de recuperación de los productos químicos de cocción,

10 **caracterizado** por

15 a) evaporar el licor usado de cocción obtenido de la separación del licor de cocción y de la pasta, que produce como condensado una mezcla concentrada de ácidos que contiene ácido fórmico y ácido acético y se retorna al menos en parte a la cocción, y como residuo de evaporación un concentrado de evaporación, en donde el ácido acético, el ácido fórmico y el furfural se forman en la evaporación de la sustancia orgánica incluida en el licor usado de cocción y/o a partir de los ácidos químicamente ligados incluidos en el mismo,

20 b) separar del concentrado de evaporación la parte volátil y el residuo de evaporación,

c) separar una mezcla de ácido acético y ácido fórmico, agua y furfural de la parte volátil del concentrado de evaporación y posiblemente de parte de los concentrados de la evaporación del licor de cocción por destilación, que comprende una fase de destilación azeotrópica-extractora mediante la utilización del furfural formado y recuperado en el proceso,

25 d) retornar a la cocción la mezcla de ácido fórmico y ácido acético obtenida de la destilación, retornar al menos parte del furfural a la destilación de la etapa c), recuperar el resto del furfural y retornar el agua al lavado de la pasta.

30 2. Un proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** por que la etapa (a) de evaporación se realiza hasta un porcentaje de sólidos secos del 20% al 85%, preferiblemente del 40% al 80%.

35 3. Un proceso según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** por que la etapa (a) de evaporación se realiza a una temperatura de 60° a 180°C a sobrepresión o a baja presión.

4. Un proceso según la reivindicación 3, **caracterizado** por que la etapa (a) de evaporación se realiza en una o más fases, de las que al menos una se lleva a cabo a una temperatura mayor de 100°C.

40 5. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por que la formación de ácido fórmico, ácido acético y furfural se monitoriza midiendo el porcentaje de xilosa del concentrado de evaporación.

6. Un proceso según la reivindicación 5, **caracterizado** por que la evaporación se continúa hasta que el concentrado de la evaporación no contiene sustancialmente xilosa.

45 7. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** por que el proceso incluye también, antes de la etapa (b) de separación, una etapa (a1) en la que el concentrado de evaporación obtenido de la etapa (a) se hace reaccionar a una temperatura elevada sin evaporación, como resultado de lo cual se forman más ácido fórmico, ácido acético y furfural en el concentrado de la evaporación.

50 8. Un proceso según la reivindicación 7, **caracterizado** por que la temperatura es de 50° a 250°C.

9. Un proceso según las reivindicaciones 7 ú 8, **caracterizado** por que el tiempo de reacción es de 0,5 minutos a 24 horas.

55 10. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado** por que la formación de ácido fórmico, ácido acético y furfural se monitoriza midiendo el porcentaje de xilosa del concentrado de la evaporación.

11. Un proceso según la reivindicación 10, **caracterizado** por que la reacción se continúa hasta que la mezcla que reacciona no contenga sustancialmente xilosa.

60 12. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por que el proceso incluye también, antes de la etapa (a1), una etapa (a0) en la que se añade agua o una solución diluida de ácidos al concentrado de la evaporación.

65 13. Un proceso según la reivindicación 12, **caracterizado** por que la solución diluida de ácidos es una mezcla de ácidos de lavado obtenida del lavado de la pasta.

14. Un proceso según la reivindicación 13, **caracterizado** por que la mezcla de ácidos de lavado es una mezcla concentrada de ácidos de lavado.

ES 2 346 851 T3

15. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por que la separación de la etapa (b) se realiza por secado, que produce como componente volátil una mezcla que contiene agua, ácido fórmico, ácido acético y furfural y se introduce en la etapa (c) de destilación, y lignina como residuo de secado.

5 16. Un proceso según la reivindicación 14, **caracterizado** por que el secado se realiza a una temperatura de 40° a 170°C.

10 17. Un proceso según las reivindicaciones 15 ó 16, **caracterizado** por que el tiempo desecado es desde 0,5 minutos hasta 24 horas.

18. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, **caracterizado** por que el secado se realiza hasta un porcentaje de sólidos secos del 75% al 96% del residuo del secado, preferiblemente del 85% al 97%.

15 19. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, **caracterizado** por que después de la etapa del secado, el proceso comprende además una etapa (b2) en la que se añaden agua o una solución diluida de ácidos al residuo del secado, y la mezcla así obtenida se seca y/o se re-evapora.

20. Un proceso según la reivindicación 19, **caracterizado** por que la solución diluida de ácidos es una mezcla de ácidos de lavado obtenida del lavado de la pasta.

21. Un proceso según la reivindicación 20, **caracterizado** por que la mezcla de ácidos de lavado es una mezcla concentrada de ácidos de lavado.

25 22. Un proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** por que la fase de destilación azeotrópica- extractora de la etapa (c) se realiza como la primera fase de destilación, en la que los condensados que contienen agua, ácido fórmico, ácido acético y furfural que se han obtenido de las etapas (a), (a1) y/o (b2) se introducen en una primera columna de destilación, de la que se obtiene como producto de cabeza de la destilación una mezcla que contiene furfural y agua y como el producto de cola una mezcla que contiene ácido fórmico, ácido acético, agua y furfural.

30 23. Un proceso según la reivindicación 22, **caracterizado** por que la mezcla de agua y furfural obtenida como el producto de cabeza se separa en una fracción de furfural y una fracción de agua.

24. Un proceso según la reivindicación 23, **caracterizado** por que la separación se realiza por decantación.

35 25. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, **caracterizado** por que una parte o todo el producto de cola de la primera fase de destilación se introduce en una segunda fase de destilación en la que se obtiene como el producto de cabeza de la destilación una mezcla de ácido fórmico y ácido acético, que se devuelve a la cocción, y una mezcla que contiene furfural como el producto de cola.

40 26. Un proceso según la reivindicación 25, **caracterizado** por que el producto de cola contiene también ácido acético.

45 27. Un proceso según la reivindicación 26, **caracterizado** por que el producto de cola obtenido de la segunda fase de destilación y que contiene ácido acético y furfural se introduce en una tercera fase de destilación, de la que se obtiene ácido acético como el producto de cabeza y furfural como el producto de cola.

50 28. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27, **caracterizado** por que al menos una parte del furfural separado como el producto de cabeza de la primera fase de destilación y/o del furfural obtenido como el producto de cola de la segunda o tercera fase de destilación se retornan a la primera fase de destilación y el resto se recupera.

55 29. Un proceso según la reivindicación 28, **caracterizado** por que la corriente del furfural retornado se introduce en la primera columna de destilación por encima de la corriente de alimentación que contiene agua, ácido fórmico, ácido acético y furfural.

30. Un proceso según la reivindicación 23, **caracterizado** por que el agua se retorna al lavado de la pasta.

60 31. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por que el proceso comprende también una etapa de pre-concentración antes de la etapa de evaporación de la fase (a).

32. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por que el residuo de lignina obtenido del secado se enfría y se granula.

65

Fig. 1

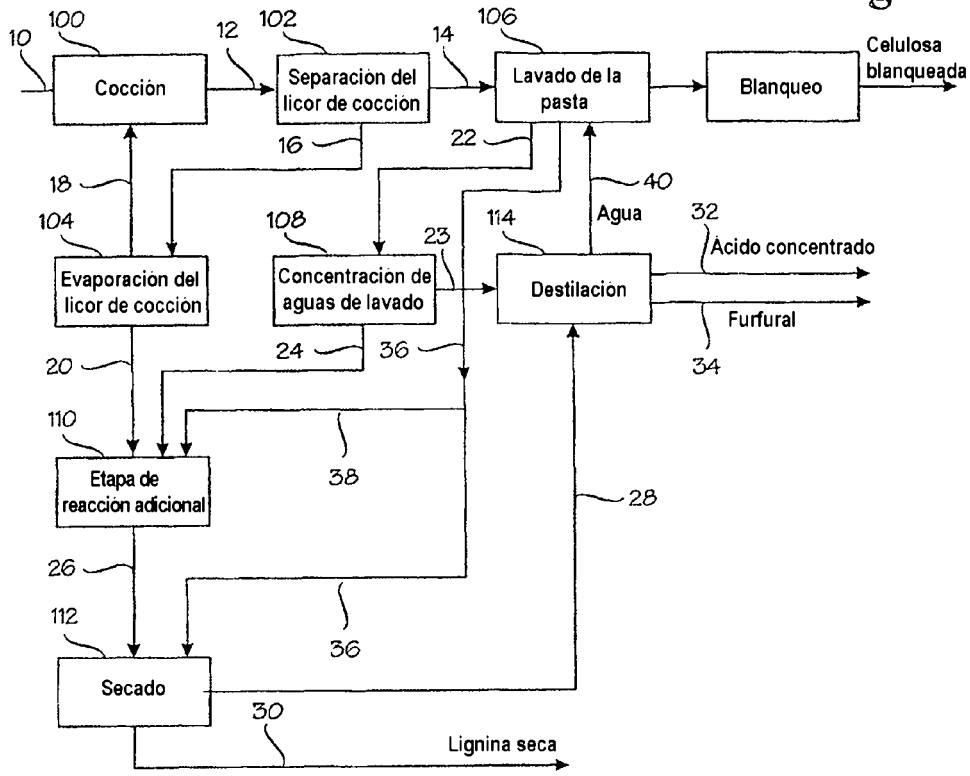


Fig. 2

