



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 828**

51 Int. Cl.:
D21F 11/00 (2006.01)
C13K 1/02 (2006.01)
D21C 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06748858 .5**
96 Fecha de presentación : **29.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **2007945**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.12.2008**

54 Título: **Fraccionamiento de lignocelulosa a base de disolvente de celulosa con condiciones de reacción moderadas y ciclación de reactivos.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.06.2011

73 Titular/es: **VIRGINIA TECH INTELLECTUAL
PROPERTIES, Inc.**
2200 Kraft Drive, Suite 1050
Blacksburg, Virginia 24060, US

72 Inventor/es: **Zhang, Percival, Y., H.**

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 360 828 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

Fraccionamiento de lignocelulosa a base de disolvente de celulosa con condiciones de reacción moderadas y ciclación de reactivos

5

CAMPO DE LA INVENCIÓN

[0001] La presente invención se refiere al campo de los procesos de pretratamiento y fraccionamiento para transformar la biomasa lignocelulósica en celulosa, azúcares de hemicelulosa, lignina y ácido acético.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

[0002] Las biorrefinerías podrían convertirse en la base del desarrollo industrial del siglo veintiuno. La biorrefinería es conceptualmente similar a la refinería petrolífera, con la excepción de que en lugar de crudo transforma materia prima biomásica. En teoría, las biorrefinerías pueden utilizar muchas formas de biomasa para producir una mezcla flexible de productos, que incluyen compuestos químicos, combustibles, energía, calor y materiales.

15

[0003] El concepto de biorrefinería ya ha demostrado su eficacia en las industrias globales de la agricultura y los productos forestales, en cuyas instalaciones se producen en la actualidad alimentos, pienso, fibra o productos químicos, así como calor y electricidad para el desarrollo de operaciones en la planta. Las biorrefinerías llevan mucho tiempo funcionando en la industria de la pasta y el papel, que transforma las maderas duras y blandas en pulpa para la elaboración de papel y otros usos. En la actualidad, los altos costes de producción y el estrecho margen que hay entre los costes de las materias primas y el valor de los productos constituyen un verdadero obstáculo para la comercialización más allá de estas industrias tradicionales.

20

25

[0004] El crecimiento de la industria de la biorrefinación depende de la transformación eficiente no sólo de la madera, sino de muchos otros muchos tipos de biomasa lignocelulósica, de los que hay una gran disponibilidad todos los años. Ejemplos de tales biomásas lignocelulósicas incluyen la madera dura, madera blanda, papel reciclado, papel desechado, podas forestales, desechos de pulpa y papel, forraje de maíz, fibra de maíz, paja de trigo, paja de arroz, bagazo de caña de azúcar y césped de pradera. Para la emergente industria de la biorrefinación, la transformación eficiente incluye la superación de un obstáculo técnico clave: la resistencia de la celulosa contenida en la biomasa lignocelulósica en estado natural. Es importante superar la resistencia de la celulosa para que se pueda despolimerizar a glucosa, ya que al encontrarse ésta en el nivel intermedio de la biorrefinería se puede fermentar o hacer reaccionar para crear una gran variedad de productos químicos industrialmente relevantes, como el etanol, el ácido cítrico y productos similares.

30

35

[0005] La biomasa lignocelulósica contiene normalmente un 35 - 50% de celulosa, un 15 - 35% de hemicelulosa y un 5 - 30% de lignina en peso, dependiendo de cuál sea su procedencia (Zhang y Lynd, 2004; Klein y Snodgrass, 1993; Wyman, 1994). Aunque la celulosa, la hemicelulosa y la lignina son normalmente los principales componentes de la biomasa lignocelulósica, hay presentes también otros materiales en cantidades variables y en formas combinadas y sueltas. Estos componentes minoritarios incluyen proteínas, ácidos urónicos, ácido acético, ceniza, azúcares libres como la sacarosa, tierra y materiales extraños, como los metales que se originan en las operaciones de recolección.

40

[0006] La celulosa es el polímero más abundante en la naturaleza y es un polímero de la glucosa. Las moléculas de glucosa se unen mediante enlaces β -1,4-glicosídicos que permiten a las cadenas de glucosa adoptar una configuración de ramificaciones prolongadas. El enlace de hidrógeno entre las cadenas conduce a la formación de láminas planas que se colocan una encima de otra de manera escalonada. Como resultado, la celulosa es muy estable químicamente y sirve de componente estructural en las paredes de la planta (Paster et al., 2003).

45

[0007] La hemicelulosa es un polímero que contiene principalmente azúcares de 5 carbonos, como xilosa y arabinosa, con algo de glucosa y manosa dispersadas por el mismo. La hemicelulosa forma un polímero que interacciona con la celulosa y la lignina en la pared de la planta, fortaleciéndola.

50

[0008] La lignina ayuda a unir la matriz de celulosa-hemicelulosa dándole una mayor flexibilidad. La estructura molecular de los polímeros de lignina es aleatoria y desorganizada y consiste principalmente en estructuras de anillos de carbono (anillos de benceno con grupos metoxílicos, hidroxílicos y propílicos) interconectados por polisacáridos.

55

[0009] Se cree que la resistencia de la biomasa lignocelulósica está causada por (i) los complicados enlaces entre varios polisacáridos principales —celulosa, hemicelulosa y lignina— que limitan el proceso de hidrólisis que realizan las celulasas, hemicelulasas y lacasas; y (ii) las propiedades inherentes de accesibilidad del sustrato de bajo material celulósico a las celulasas, alto grado de polimerización y escasa solubilidad de los fragmentos de celulosa en el agua (Zhang y Lynd, 2004). La matriz lignina-hemicelulosa recubre la celulosa y evita el acceso de las enzimas de celulasa a

60

la fase de la celulosa. La celulosa y la hemicelulosa de la biomasa lignocelulósica nativa son sólo ligeramente digeribles por las enzimas de celulasa y hemicelulasa.

5 [0010] El pretratamiento de la biomasa lignocelulósica ha sido un campo de investigación activa durante varias décadas y se han investigado y descrito en la literatura científica (McMillan, 1994) una amplia variedad de estrategias de pretratamiento térmico, mecánico y químico. Históricamente, el objetivo del pretratamiento ha sido romper los enlaces entre la celulosa, la hemicelulosa y la lignina extrayendo la lignina y/o la hemicelulosa para producir sólidos celulósicos enzimáticamente digeribles. La meta ha sido maximizar la transformación del polímero de carbohidratos al monómero deseado minimizando al mismo tiempo la pérdida del monómero deseado en productos de degradación.

10 Por ejemplo, la Patente de EE.UU. nº 4.281.063 se describe un proceso para el tratamiento de materiales celulósicos con el fin de obtener glucosa. El proceso incluye un primer tratamiento básico o ácido para extraer la hemicelulosa de los materiales celulósicos, seguido de un tratamiento con disolventes para disolver la celulosa presente en los materiales celulósicos. La celulosa disuelta se separa de los contaminantes que contienen lignina, y a continuación la celulosa se precipita en agua.

15 [0011] Las estrategias modernas sobre el pretratamiento han evolucionado desde los tradicionales procesos de hidrólisis termoquímica de la biomasa desarrollados antes de la Segunda Guerra Mundial (McMillan, 1994). Estos procesos utilizaban por lo general la cocción de la biomasa con un catalizador ácido (con frecuencia ácido clorhídrico o sulfúrico) en un reactor a presión para hidrolizar en glucosa la fracción de celulosa de la biomasa. En dichos procesos, los rendimientos de la glucosa no superan normalmente aproximadamente el 60%, ya que las duras condiciones requeridas para la hidrólisis de la celulosa dan lugar a una fracción significativa de la glucosa liberada que se convierte en productos de degradación de azúcares no fermentables, como el 5-hidroximetilfurfural. Además, los procesos de una sola etapa creados para la hidrólisis de la celulosa daban lugar a la pérdida de carbohidratos de pentosa (azúcares de C₅) en la fracción de hemicelulosa.

20 [0012] El descubrimiento de las enzimas de celulasa y el desarrollo posterior de una industria de la celulasa industrial, unido a la disponibilidad de microorganismos eficientes para la fermentación de pentosas, ha cambiado radicalmente la forma de enfocar el pretratamiento de la biomasa. En lugar de requerirse un proceso termoquímico para hidrolizar celulosa en glucosa, la meta de muchos enfoques de pretratamiento es producir un sustrato sólido en que las enzimas de celulasa puedan digerir (despolimerizar a glucosa) la celulosa eficientemente.

25 [0013] El pretratamiento de biomasa lignocelulósica es a menudo la etapa de mayor coste en el proceso general de transformación, y afecta al coste de la mayoría de las demás operaciones, incluyendo la reducción del tamaño de las materias primas antes del pretratamiento, así como la hidrólisis enzimática y la fermentación posterior al pretratamiento. El pretratamiento puede tener una relación muy estrecha con los costes posteriores que implican la hidrólisis enzimática, el consumo de energía, la concentración del producto, la destoxificación de inhibidores, la purificación del producto, la generación de energía, las demandas de tratamiento de los desechos y otras operaciones del proceso (Wooley *et al.*, 1999; Wyman *et al.*, 2005).

30 [0014] Durante las últimas décadas se han venido haciendo grandes esfuerzos en el pretratamiento de la lignocelulosa, pero las tecnologías actuales aún no se han comercializado a gran escala debido a los altos costes de elaboración y a los grandes riesgos de inversión (Wyman *et al.*, 2005). Muchas tecnologías de pretratamiento utilizan condiciones de reacción extremas que dan lugar a la degradación de los azúcares y la formación de inhibidores, lo que por lo general conlleva altos costes de elaboración.

35 [0015] En términos generales, existe el consenso en la técnica de que la celulosa amorfa es más digerible que la celulosa cristalina. La hidrólisis de la celulosa amorfa requiere, en comparación con la celulosa cristalina, menos catalizador y un menor tiempo de reacción, y produce mayores rendimientos de los azúcares. La celulosa amorfa puede considerarse un sustrato homogéneo con por lo menos un orden de magnitud y una velocidad de reacción más alta que la que presenta la hidrólisis de la celulosa cristalina producida con ácidos (Fengel y Wegener, 1984) o enzimas de celulosa (Zhang y Lynd, 2005).

40 [0016] Una revisión de la técnica de pretratamiento (Chang y Holtzapple, 2000) reveló que la reactividad enzimática de la biomasa lignocelulósica guarda una mayor correlación con el contenido de lignina y cristalinidad de la celulosa, relacionándose ambas con la accesibilidad de la celulosa. Por lo tanto, se reconoce que el proceso de pretratamiento eficiente de la biomasa lignocelulósica comprende descristalizar parte de la celulosa, haciéndola amorfa, así como extraer parte de la lignina del material de partida. Asimismo, es deseable fraccionar la biomasa para que se puedan recuperar los azúcares de la hemicelulosa y el ácido acético.

60

5 **[0017]** Lo que se necesita es un pretratamiento eficiente y/o una tecnología de fraccionamiento para la biomasa lignocelulósica, donde la celulosa se descristaliza, la lignina se extrae sustancialmente y se recupera, los azúcares de hemicelulosa se extraen sustancialmente y se recuperan, y en que las condiciones del proceso para realizar la separación reactiva no degrade los azúcares extraídos ni produzca cantidades apreciables de inhibidores para la fermentación posterior.

10 **[0018]** Otro obstáculo económico para el fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica es que normalmente se necesitan grandes cantidades de disolvente, causando a la planta grandes costes de capital y operativos. Por lo tanto, lo que se necesita es un proceso en que se puedan lograr las ventajas indicadas anteriormente, con el uso de unas cantidades relativamente bajas de disolvente, como relaciones de disolvente/sólidos de aproximadamente 5 o inferior.

15 **[0019]** Asimismo, es deseable que dicho pretratamiento eficiente y/o tecnología de fraccionamiento sean flexibles para distintas clases de materias primas biomásicas y opciones de coproductos, y requirieran unas condiciones de elaboración moderadas para que resulten económicas.

DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCION

20 **[0020]** La presente invención aborda distintas necesidades de la técnica, incluyendo la utilización de todos los componentes principales de la biomasa lignocelulósica mediante la recuperación o no recuperación de la celulosa, la hemicelulosa, la lignina y el ácido acético; la producción de celulosa muy amorfa que se puede transformar fácilmente en glucosa; y disolventes eficientes que permitan unas condiciones de elaboración moderadas que se traduzcan en unos costes operativos y de capital relativamente bajos.

25 **[0021]** De acuerdo con la invención según se caracteriza en las reivindicaciones, se da a conocer un proceso para el fraccionamiento de biomasa lignocelulósica que incluye combinaciones de disolventes que resultan eficientes para dicho fraccionamiento. Algunas realizaciones de la presente invención describen una celulosa amorfa altamente reactiva que se puede producir y a continuación transformarse fácilmente en glucosa para su fermentación u otros usos. Algunas realizaciones de la invención proporcionan un sistema para el fraccionamiento de biomasa lignocelulósica en celulosa, hemicelulosa, lignina y ácido acético.

30 **[0022]** Las realizaciones de la invención pueden describirse en las siguientes etapas del proceso, que asimismo se refieren a los elementos de un sistema de la invención:

35 **[0023]** La etapa (i) proporciona la biomasa lignocelulósica, que puede ser, por ejemplo, madera dura, madera blanda, papel reciclado, papel desechado, podas forestales, desechos de pulpa y papel, forraje de maíz, fibra de maíz, paja de trigo, paja de arroz, bagazo de caña de azúcar o césped de pradera. La biomasa lignocelulósica puede haberse modificado antes de la etapa (i). Por ejemplo, la reducción del tamaño de las partículas, el lavado, la modificación del contenido de humedad o el acondicionamiento pueden haberse realizado en parte o totalmente sobre las materias primas antes de someterse al proceso y sistema de la presente invención.

40 **[0024]** La etapa (ii) combina un primer disolvente con la biomasa lignocelulósica, disolviendo parte de ésta, preferentemente un mínimo del 50%, con mayor preferencia un mínimo del 90% y lo más preferible sustancialmente toda la celulosa y hemicelulosa presentes.

45 **[0025]** La etapa (iii) combina un segundo disolvente con el material procedente de la etapa (ii), precipitando parte de éste, preferentemente un mínimo del 50%, con mayor preferencia un mínimo del 90% y lo más preferible sustancialmente toda la celulosa amorfa y la hemicelulosa disuelta, y extrayendo de parte de la lignina, preferentemente un mínimo del 50% y con mayor preferencia un mínimo del 75%.

50 **[0026]** El primer disolvente comprende uno o más productos químicos seleccionados del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de azufre, cloruro de zinc, hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoniaco, cloruro de litio/*N,N*-dimetilacetamida, 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, dimetilsulfóxido/ fluoruro de tetrabutilamonio trihidratado, *N*-óxido de *N*-metilmorfolina, monóxido de cadmio/etilendiamina (cadoxen) y agua. En algunas realizaciones preferentes, el primer disolvente comprende ácido polifosfórico.

55 **[0027]** El segundo disolvente comprende uno o más productos químicos seleccionados del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), *t*-butanol y agua. En algunas realizaciones preferentes, el segundo disolvente comprende acetona.

60 **[0028]** En algunas realizaciones, la invención comprende además las etapas siguientes:

5 [0029] La etapa (iv) combina un tercer disolvente (que puede ser el mismo que el segundo disolvente o diferente) con el material de la etapa (iii) para lavar el primer disolvente y la lignina de la celulosa amorfa sólida, y a continuación separa la fase sólida de la lejía negra. En algunas realizaciones preferentes, este tercer disolvente también comprende acetona para reducir la complejidad de la recuperación posterior del disolvente.

10 [0030] La etapa (v) combina un cuarto disolvente, que preferentemente comprende agua, con la fase sólida de la etapa (iv) para lavar el segundo y/o tercer disolventes y azúcares de la hemicelulosa de la celulosa amorfa sólida, y a continuación separa la fase sólida de la lejía blanca.

[0031] En algunas realizaciones, la invención comprende además las etapas siguientes, que no es necesario realizar en el orden indicado:

15 [0032] La etapa (vi) separa la lejía negra en el primer disolvente, el segundo disolvente y/o el tercer disolvente, un líquido rico en lignina y ácido acético. Preferentemente, la extracción del segundo y/o tercer disolvente reduce la solubilidad de la lignina de tal modo que ésta precipita, lo que incrementa la eficiencia de la etapa (vii) siguiente.

[0033] La etapa (vii) recupera la lignina de bajo peso molecular del líquido rico en lignina de la etapa (vi).

20 [0034] La etapa (viii) separa la lejía blanca en los azúcares solubles de la hemicelulosa y uno o más del segundo disolvente, el tercer disolvente y el cuarto disolvente.

[0035] La etapa (ix) recupera además el primer disolvente de un flujo del proceso que sale de la etapa (viii). El disolvente recuperado puede almacenarse o reciclarse para su uso en la etapa (ii).

25 [0036] Puede ser deseable realizar varias etapas secundarias para purificar más o tratar de otro modo los disolventes antes de reciclarlos de nuevo en el proceso o sistema.

30 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0037] La figura 1 muestra un diagrama de flujo en bloques que representa varias realizaciones del proceso de fraccionamiento para la biomasa lignocelulósica, según la presente invención.

35 [0038] La figura 2 muestra un diagrama de flujo de proceso que representa una realización ilustrativa del proceso de fraccionamiento y el sistema para el forraje de maíz, según la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES DE LA INVENCION

40 [0039] En el proceso de la presente invención, la biomasa lignocelulósica se fracciona en celulosa, azúcares de hemicelulosa, lignina y ácido acético. La "biomasa lignocelulósica" puede ser una amplia variedad de materiales, como la madera dura, madera blanda, papel reciclado, papel desechado, podas forestales, desechos de pulpa y papel, forraje de maíz, fibra de maíz, paja de trigo, paja de arroz, bagazo de caña de azúcar, césped de pradera y mezclas de uno o más tipos de biomasa lignocelulósica. Un experto en la materia reconocerá que existen otras materias primas que contienen celulosa y que pueden fraccionarse con los métodos de la presente invención.

45 [0040] En general, la biomasa lignocelulósica presenta una forma particulada, no considerándose crítico el tamaño de las partículas. Con el fin de proporcionar una elaboración conveniente de la biomasa lignocelulósica sólida, la reducción del tamaño de las partículas se puede hacer conjuntamente con los métodos de la invención.

50 [0041] "Fraccionamiento", tal como se utiliza aquí, significa la extracción de, al menos, parte de la celulosa de las materias primas de la biomasa lignocelulósica. "Pretratamiento" significa que la fase de celulosa de la biomasa lignocelulósica se modifica de alguna manera, como un cambio en la cristalinidad, grado de polimerización, área de la superficie, unión a la hemicelulosa y/o lignina, y solubilidad en un disolvente determinado.

55 [0042] "Celulosa amorfa", tal como se utiliza aquí, significa el estado físico alterado de las moléculas de celulosa que están en una solución y durante el periodo de tiempo siguiente a la precipitación y anterior a la inversión a una estructura cristalina altamente asociada relacionada con la celulosa nativa. Como es bien conocido, cuando está en dicho estado amorfo, la celulosa se puede hidrolizar con mucha mayor facilidad en comparación con su estado nativo cristalino.

60 [0043] La separación de "sustancialmente todo" un componente del material original significa que la cantidad del componente restante en el material original es tal que su concentración se encuentra en el límite de detección, o por

debajo de éste, de las técnicas analíticas estándar. Los límites de detección pueden ser del 1 % o inferior, dependiendo del componente y de la técnica empleada.

5 **[0044]** A menos que se indique otra cosa, todos los números que expresen la concentración de los componentes, las condiciones de reacción, las condiciones de separación, etc. empleados en la memoria y reivindicaciones hay que entenderlos siempre como si fueran acompañados del término “aproximadamente”. Por lo tanto, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se establecen en la siguiente memoria y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que podrán variar dependiendo como mínimo de la técnica analítica específica. Los valores numéricos se indican con la mayor precisión que ha sido posible. Todo valor numérico contiene, no obstante, errores inherentes que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

10 **[0045]** La invención puede comprenderse al consultar el diagrama de flujo en bloques de la figura 1, que muestra varias realizaciones sin pretender no obstante limitar el ámbito de la invención reivindicada. Estas realizaciones se describen aquí lo bastante detalladamente como para permitir a los expertos en la materia que pongan en práctica la invención, y debe entenderse que pueden hacerse modificaciones a las distintas realizaciones descritas y que pueden hacerse otras realizaciones, sin abandonar el espíritu y el ámbito de la presente invención. La siguiente descripción detallada, por lo tanto, no puede considerarse limitante en modo alguno. Además, algunas realizaciones de la presente invención no abarcan todos las etapas descritos, como se describe en la presente invención. Asimismo, no es necesario seguir el orden secuencial de las etapas (iv)-(ix).

15 **[0046]** La etapa (i) proporciona la biomasa lignocelulósica.

20 **[0047]** La etapa (ii) combina un primer disolvente con la biomasa lignocelulósica, disolviendo parte de la celulosa y hemicelulosa presentes. El disolvente puede comprender cierta actividad catalítica para hidrolizar moderadamente la celulosa y hemicelulosa en trozos pequeños, como se describe más adelante.

25 **[0048]** La etapa (iii) combina un segundo disolvente con el material de la etapa (ii), precipitando parte de la celulosa amorfa y la hemicelulosa disuelta, y extrayendo parte de la lignina.

30 **[0049]** La etapa (iv) combina un tercer disolvente con el material de la etapa (iii) para lavar el primer disolvente y parte de la lignina de la celulosa amorfa sólida, y a continuación separa la fase sólida de la lejía negra.

35 **[0050]** La etapa (v) combina un cuarto disolvente con la fase sólida de la etapa (iv) para lavar el segundo y/o tercer disolventes y algunos azúcares de la hemicelulosa de la celulosa amorfa sólida, y a continuación separa la fase sólida de la lejía blanca.

40 **[0051]** La etapa (vi) separa la lejía negra en el primer disolvente, el segundo disolvente y/o el tercer disolvente, un líquido rico en lignina y ácido acético. Preferentemente, la extracción del segundo y/o tercer disolvente reduce la solubilidad de la lignina de tal modo que ésta se precipita, lo que incrementa la eficiencia de la etapa (vii) siguiente.

45 **[0052]** La etapa (vii) recupera la lignina de bajo peso molecular del líquido rico en lignina de la etapa (vi).

50 **[0053]** La etapa (viii) separa la lejía blanca en los azúcares solubles de la hemicelulosa y uno o más del segundo disolvente, el tercer disolvente y el cuarto disolvente.

55 **[0054]** La etapa (ix) recupera además el primer disolvente de un flujo del proceso procedente de la etapa (viii).

60 **[0055]** La descripción siguiente permitirá poner en práctica la invención a un experto en la materia.

[0056] De acuerdo con la figura 1, la biomasa lignocelulósica se proporciona en la etapa (i). Los expertos en la técnica del pretratamiento o fraccionamiento de la biomasa se darán cuenta de que, antes de pasar al reactor de la etapa (ii), existen varios posibles métodos de preparación de las materias primas de la biomasa lignocelulósica. Algunos ejemplos de preparación incluyen la reducción del tamaño de las partículas mediante trituración, molidura, troceado y métodos similares; el lavado para eliminar la tierra y otras partículas extrañas; la modificación del contenido de humedad en los sólidos; y el acondicionamiento mediante, por ejemplo, determinadas condiciones de almacenamiento. La conveniencia de emplear dichos métodos de preparación (y otros) dependerá del tipo y fuente de la biomasa lignocelulósica, de los equipos que se empleen posteriormente y, en cierta medida, de la combinación deseada del producto. Las condiciones de un proceso económicamente óptimo para las etapas posteriores dependerá en ocasiones de cómo se preparen las materias primas pero, de acuerdo con los métodos de la presente invención, no se requiere una experimentación excesiva para comprender la influencia que tiene la preparación de las materias primas en la eficiencia del fraccionamiento.

5 **[0057]** En cualquiera de las etapas (ii)-(v), el reactor o separador ("recipiente") pueden ser por lo general un depósito que se remueve constantemente, un reactor tubular continuo o un depósito por cargas. Puede utilizarse cualquier recipiente siempre que se disponga de un medio para trasladar los materiales sólidos y líquidos dentro y fuera del sistema (y en el caso de la etapa (ii), un medio para el flujo de vapor). Para reducir las limitaciones de transferencia de masa entre el disolvente y la fase sólida, y para mejorar la velocidad de aproximación al equilibrio de fases, el contenido del recipiente deberá estar preferentemente mezclado en cierto grado. Los materiales de construcción se eligen en función del disolvente seleccionado y las condiciones del proceso, y también la flexibilidad que se desee para el recipiente concreto. En general, no es necesario emplear recipientes especiales debido a las condiciones de elaboración moderadas para la puesta en práctica de esta invención.

15 **[0058]** En la etapa (ii), se introducen la biomasa lignocelulósica y el primer disolvente en el reactor. Se selecciona el primer disolvente en la etapa (ii) para disolver parte de la celulosa presente en la fase sólida inicial. Con "disolvente de celulosa" queremos decir un líquido capaz de penetrar la matriz de celulosa-hemicelulosa-lignina y disolver la celulosa, lo que puede lograrse mediante varios mecanismos. Un posible mecanismo se relaciona, por ejemplo, con el hinchamiento de la celulosa y la disposición del disolvente a acceder a las moléculas de celulosa cristalina. Sin embargo, el hinchamiento no conduce necesariamente a la disolución; de igual modo, la disolución puede darse sin el hinchamiento en sí. La "disolución de celulosa" por un disolvente de celulosa comprende una transición de un sistema bifásico a un sistema monofásico, en el que se destruye la estructura supramolecular original de la celulosa (Klemm *et al.*, 1998). Otros mecanismos de disolución están relacionados con las reacciones químicas reversibles entre el disolvente y la matriz de celulosa-hemicelulosa-lignina. El disolvente puede contener una actividad catalítica que permita que al menos uno de sus componentes sea capaz de romper los enlaces formados entre la celulosa, hemicelulosa y lignina, y/o sea capaz de hidrolizar moderadamente la celulosa y/o la hemicelulosa en trozos pequeños. En algunas realizaciones, la hemicelulosa se hidroliza en la etapa (ii) de modo que los oligómeros de hemicelulosa tengan una buena solubilidad en el agua, lo que tiende a incrementar la eficiencia de la separación de la etapa (v), si se produce. La celulosa amorfa y los oligómeros de celulosa no tendrán por lo general una buena solubilidad en el agua, lo que permite una separación limpia (si así se desea) de la celulosa y la hemicelulosa en la etapa (v).

25 **[0059]** Preferentemente, el primer disolvente disuelve al menos el 50%, al menos el 60%, al menos el 70%, al menos el 80%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 98%, al menos 99% o más de la celulosa presente. Lo más preferible es que el primer disolvente disuelva sustancialmente toda la celulosa presente. En algunas realizaciones, el primer disolvente disuelve también al menos el 50%, al menos el 60%, al menos el 70%, al menos el 80%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 98%, al menos 99% o más de la hemicelulosa presente.

30 **[0060]** El disolvente para celulosa ("primer disolvente") comprende uno o más productos químicos seleccionados del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de azufre, cloruro de zinc, hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoniac, cloruro de litio/*N,N*-dimetilacetamida, 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, dimetilsulfóxido/ fluoruro de tetrabutilamonio trihidratado, *N*-óxido de *N*-metilmorfolina, monóxido de cadmio/etilendiamina (cadoxen) y agua. Las concentraciones eficientes dependerán como mínimo del disolvente o disolventes seleccionados.

35 **[0061]** El ácido polifosfórico es un disolvente especialmente eficaz para la celulosa. La explicación siguiente describe características relacionadas con el ácido polifosfórico, que es el disolvente de celulosa (el primer disolvente) en algunas realizaciones de la presente invención. El técnico experimentado reconocerá similares características en otros disolventes que contengan ácidos distintos al ácido polifosfórico.

40 **[0062]** Con "ácido polifosfórico" queremos decir ácido fosfórico concentrado, de tal manera que la solución puede contener cualquier cantidad de polímeros de ácido fosfórico. El ácido fosfórico (conocido también como ácido ortofosfórico) es un ácido tribásico común, H_3PO_4 , que tiene tres átomos de hidrógeno reemplazables. Cuando dos moléculas de ácido fosfórico se condensan en una molécula, se obtiene ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$) del modo siguiente:
 $2H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$

45 **[0063]** Este proceso puede repetirse para aumentar el grado medio de polimerización del ácido fosfórico presente. Las moléculas de ácido polifosfórico pueden tener decenas de tales unidades fosfóricas unidas formando una fila. La fórmula general del ácido polifosfórico es $HO(PO_2OH)_xH$ siendo x el número de unidades fosfóricas que hay en la molécula. Toda solución concentrada tendrá una distribución de grados de polimerización. Durante la etapa (ii), el ácido polifosfórico transmite actividad catalítica para la hidrólisis de la celulosa y la hemicelulosa, y la actividad específica que se produce es función del grado de polimerización.

50 **[0064]** Las unidades de ácido fosfórico pueden unirse en estructuras cíclicas formando moléculas de ácido metafosfórico. El compuesto más simple de este tipo es el ácido trimetafosfórico o ácido ciclotrifosfórico, $H_3P_3O_9$.

- 5 **[0065]** El tercer grupo OH de una unidad repetida de ácido polifosfórico se puede emplear también para la condensación con otros grupos fosfóricos para formar ramificaciones en las cadenas de ácido polifosfórico. Para eliminar todo el agua, la unidad cíclica de cuatro fosfatos con ramificaciones dobles crea el anhídrido fosfórico, P_4O_{10} , que con frecuencia se escribe empíricamente como P_2O_5 . P_2O_5 es también el compuesto de fósforo oxidado que se produce al quemar (o de otro modo oxidar) las soluciones de ácido fosfórico o ácido polifosfórico como, por ejemplo, durante las operaciones de recuperación del disolvente. Aunque el P_2O_5 no es formalmente un donante de protones, para fines de esta invención se le considera un compuesto fosfórico perteneciente al "ácido polifosfórico".
- 10 **[0066]** El ácido polifosfórico es hidrosoluble. En soluciones acuosas, el agua hidrolizará el ácido polifosfórico en unidades más pequeñas y finalmente en ácido fosfórico monomérico (H_3PO_4), si hay agua suficiente. La velocidad a la que la solución se aproxima a la distribución en equilibrio de pesos moleculares mediante hidrólisis dependerá como mínimo de la temperatura y del pH. Una temperatura alta y un pH bajo tienden a causar una hidrólisis más rápida.
- 15 **[0067]** En el ácido polifosfórico, cualquier número de los grupos OH algo ácidos que contiene puede separarse para convertirse en sitios de oxígeno de carga negativa, formando muchas combinaciones de aniones polifosfato de carga múltiple. En una solución acuosa, el grado de separación dependerá del pH. El ácido polifosfórico puede formar polifosfatos reemplazando uno o más de los átomos de hidrógeno disponibles por uno o más de otros iones positivos. Las sales o ésteres de los polifosfatos pueden entonces formarse, lo que dependerá de los cationes que haya presentes en el reactor.
- 20 **[0068]** Como es sabido, la biomasa lignocelulósica puede contener varias sales y componentes tamponantes que pueden aportar cationes a la solución. Algunos ejemplos de sales de polifosfato que pueden producirse en la etapa (ii) son fosfato de calcio, $Ca_3(PO_4)_2$; fosfato de calcio monobásico, $Ca(H_2PO_4)_2$; fosfato de calcio dibásico, $CaHPO_4$; fosfato de calcio tribásico, $Ca_3(PO_4)_2$; fosfato de amonio, $(NH_4)_2HPO_4$; hexametáfosfato de sodio, $Na_6P_6O_{18}$; y los oligómeros correspondientes. Por lo general, la concentración de sales de polifosfato será menor, y su presencia no reduce necesariamente la eficiencia de la etapa (ii) ni de ninguna de las operaciones posteriores. Para los fines de la presente invención, se entiende que el "ácido polifosfórico" incluye las distintas sales de polifosfato que también puedan formarse.
- 30 **[0069]** Sin vernos limitados por ninguna teoría concreta, la disolución de la celulosa en ácido polifosfórico implica dos procesos principales: (1) una reacción de esterificación entre grupos hidróxilos alcohólicos de celulosa y ácido polifosfórico para formar polifosfato de celulosa, y (2) una competición de formación de enlaces de hidrógeno entre grupos hidróxilos de cadenas de celulosa y de formación de enlaces de hidrógeno entre un grupo hidróxilo de una cadena de celulosa y una molécula de agua o con un ión de hidrógeno. El polifosfato de celulosa se vuelve a transformar de forma reversible en ácido polifosfórico libre y celulosa amorfa sin ninguna sustitución de importancia y recristalización.
- 35 **[0070]** El ácido polifosfórico disuelve la celulosa rápidamente y a temperaturas bajas, en parte debido a la rápida difusividad de los iones de hidrógeno del ácido polifosfórico a la fase de celulosa heterogénea. La celulosa regenerada permanece en estado amorfo y con una alta reactividad.
- 40 **[0070]** La selección del segundo disolvente de la etapa (iii) tiene por objeto principal precipitar al menos el 50%, el menos el 60%, al menos el 70%, al menos el 80%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 98% o al menos el 99% o más de la celulosa amorfa presente en la mezcla creada en la etapa (ii). Lo más preferible es que el segundo disolvente precipite sustancialmente toda la celulosa amorfa. Se cree que la causa de la precipitación es una reducción en la solubilidad de la celulosa disuelta de tal modo que se produce una separación de fases, en la que se puede recuperar la fase sólida que contiene la celulosa amorfa.
- 45 **[0071]** En algunas realizaciones, el segundo disolvente también precipita al menos el 50%, al menos el 60%, al menos el 70%, al menos el 80%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 98% o al menos el 99% o más de la hemicelulosa disuelta presente en la mezcla creada en la etapa (ii).
- 50 **[0072]** En algunas realizaciones, el segundo disolvente también disuelve parte de la lignina que hay en la mezcla. La disolución de la lignina en el disolvente durante la etapa (iii) dará como resultado una celulosa y hemicelulosa de más pureza, lo que se cree que resulta ventajoso para la transformación posterior a glucosa y azúcares de hemicelulosa, e incrementará la cantidad de lignina que se puede recuperar durante la etapa (vii) más abajo. Preferentemente, el segundo disolvente extrae en la fase líquida al menos el 50%, al menos el 60%, al menos el 70%, al menos el 80%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 98%, o al menos el 99%, o más, de la lignina presente en la biomasa lignocelulósica. Lo más preferible es que durante la etapa (iii) se disuelva el 75% o más de la lignina total del material inicial.
- 55 **[0073]** El segundo disolvente de la etapa (iii) comprende uno o más productos químicos seleccionados del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona
- 60

(metiletilcetona), t-butanol y agua. Durante la etapa (iii), se puede añadir secuencialmente cualquier cantidad de distintos productos químicos, pero el segundo disolvente comprenderá, al menos, uno de esos productos químicos.

5 **[0074]** Un experto en la materia reconocerá que hay otros disolventes que tienen propiedades deseadas para la etapa (iii), y la selección del segundo disolvente puede verse condicionada por el primer disolvente elegido en la etapa (ii). El segundo disolvente es preferentemente volátil para que se pueda recuperar la inversión económica en las etapas (vi) y/o (viii). Sin embargo, el segundo disolvente no requiere tener ninguna volatilidad especial siempre que sea eficiente en la precipitación de la celulosa y hemicelulosa y para disolver la lignina.

10 **[0075]** El tercer disolvente de la etapa (iv), si lo hubiera, se selecciona para proporcionar un medio para el lavado de la celulosa amorfa del primer disolvente, el segundo disolvente y la lignina. Como es sabido, se puede producir una deslignificación (extracción de la lignina) importante durante las etapas de lavado después del pretratamiento debido a que las fuerzas mecánicas (en cualquier disolvente) y/o las fuerzas impulsoras termodinámicas (en los disolventes que disuelven lignina) favorecen la extracción de lignina ligeramente unida de la celulosa en la fase disolvente. El tercer
15 disolvente comprende uno o más productos químicos seleccionados del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol y agua. En las realizaciones preferentes, el tercer disolvente es el mismo que el segundo, pero no necesariamente. Por ejemplo, el tercer disolvente podría comprender agua caliente, extrayendo algo de lignina mediante principalmente fuerzas
20 mecánicas, del modo que ocurriría durante la filtración simple.

[0076] Se selecciona el cuarto disolvente de la etapa (viii), si lo hubiera, principalmente para solubilizar los azúcares de la hemicelulosa (monómeros y/u oligómeros). Ejemplos de azúcares de hemicelulosa que podrían estar presentes incluyen la xilosa, arabinosa, galactosa, manosa y glucosa (con frecuencia, la hemicelulosa contiene algo de glucano, principal componente de la celulosa). El cuarto disolvente debería también poder lavar otros disolventes residuales de la
25 celulosa amorfa. Los disolventes residuales son uno o más del primer disolvente, segundo disolvente y tercer disolvente. Como cuarto disolvente la preferencia es una solución acuosa, ya que los azúcares de la hemicelulosa son por lo general hidrosolubles, y especialmente cuando los disolventes anteriores empleados en el proceso son solubles en agua. El cuarto disolvente comprende preferentemente uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en agua líquida, vapor, agua reciclada, condensado del proceso, condensado del caldo de fermentación y dióxido de
30 carbono.

[0077] La cantidad de disolventes empleados a lo largo del proceso, relacionados con la cantidad total de biomasa lignocelulósica, tiene, como es bien sabido, un efecto importante en los costes del proceso. En la presente invención, la concentración eficiente de disolvente para cualquier etapa dependerá en cierta medida de al menos el tipo de disolvente, la temperatura, el pH, el tiempo de residencia y la configuración del equipo.
35

[0078] Con "relación disolvente/sólido" queremos decir la relación másica del disolvente total presente dividido entre la masa total de la fase sólida presente en una etapa determinada. Si la etapa comprende una separación continua, *p. ej.* un lecho fijo de sólidos por el que pasa un disolvente líquido, entonces la relación disolvente/sólido se calcula dividiendo la masa total del disolvente suministrado en un tiempo de residencia por la masa total de los sólidos tratados en ese mismo tiempo de residencia.
40

[0079] En la etapa (ii), la relación disolvente/sólido para el primer disolvente es inferior a aproximadamente 10, preferentemente inferior a aproximadamente 5, con mayor preferencia inferior a aproximadamente 3 y lo más preferible es que sea aproximadamente 2.
45

[0080] En la etapa (iii), la relación disolvente/sólido para el segundo disolvente es inferior a aproximadamente 50, preferentemente inferior a aproximadamente 20, con mayor preferencia inferior a aproximadamente 10 y lo más preferible es que sea inferior aproximadamente a 5.
50

[0081] En la etapa (iv), la relación disolvente/sólido para el tercer disolvente es inferior a aproximadamente 50, preferentemente inferior a aproximadamente 20, con mayor preferencia inferior a aproximadamente 10 y lo más preferible es que sea inferior aproximadamente a 5.
55

[0082] En la etapa (viii), la relación disolvente/sólido para el cuarto disolvente es inferior a aproximadamente 100, preferentemente inferior a aproximadamente 50, con mayor preferencia inferior a aproximadamente 20 y lo más preferible es que sea inferior aproximadamente a 10.
60

[0083] En las realizaciones preferentes de la presente invención, no se necesitan temperaturas del reactor extremas. La temperatura en la etapa (ii) puede ser temperatura ambiente (alrededor de 25°C), o puede ser de aproximadamente 20°C a aproximadamente 80°C. Una temperatura preferente para la etapa (ii) es de aproximadamente 50°C. Las

- temperaturas para todas las demás etapas de la presente invención pueden ser de aproximadamente 20°C a aproximadamente 80°C. Durante cualquiera de las etapas, la temperatura puede cambiar (intencionadamente o de otro modo). Las temperaturas específicas para cualquiera de las etapas del proceso no se consideran críticas, y el funcionamiento fuera de aproximadamente 20-80°C no debe interpretarse necesariamente como que representa una realización que se sale del ámbito de la presente invención. Sin embargo, y como es sabido, las temperaturas excesivas causan con frecuencia reacciones secundarias no deseadas, como la hidrólisis de oligómeros de azúcar; degradación de los azúcares solubles a *p. ej.* furfural o hidroximetilfurfural; y reacciones que forman complejos entre los azúcares, la lignina y los disolventes.
- 5
- 10 **[0084]** El pH es otro parámetro del proceso que por lo general resulta de interés. En cualquiera de las etapas de la invención, el pH no queda limitado a ningún intervalo determinado, debido a que los criterios de rendimiento pueden cumplirse para muchos disolventes distintos (con valores pKa de amplio intervalo). El pH de la fase líquida influirá en la cinética de las reacciones secundarias, más allá del efecto de la temperatura, pero con respecto al pH, las bajas temperaturas indicadas anteriormente se traducen en una flexibilidad del proceso. En algunas de las realizaciones, el pH de la etapa (ii) es de aproximadamente 1 y de aproximadamente 2, y los valores del pH en las etapas (iii)-(v) están entre aproximadamente 4 y aproximadamente 8. En otras realizaciones, los valores del pH serán distintos.
- 15
- 20 **[0085]** Los tiempos de residencia de las distintas etapas tampoco se considera como crítica, siempre que se logre la función indicada. De nuevo, las bajas temperaturas reducen la necesidad de un control riguroso de los tiempos de residencia en el reactor (o separador). Para fines de ilustración y para habilitar totalmente la presente invención, en algunas realizaciones los tiempos de residencia de las etapas individuales (ii)-(v) están entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 4 horas, preferentemente aproximadamente 30 minutos, tiempos elegidos por simple conveniencia.
- 25
- 30 **[0086]** Lo más preferible es que se optimice cada una de las etapas para que sean lo bastante larga para lograr una distribución casi uniforme del contenido y para alcanzar el equilibrio de fases, de modo que la separación/lavado sea lo más eficiente posible. Desde un punto de vista de capacidad global de la planta, los tiempos más largos son ineficientes pero, por lo general, no limitan la eficiencia del fraccionamiento de la biomasa. Como se aprecia en las industrias de la fabricación, la flexibilidad en los tiempos de residencia o los tiempos de las cargas en operaciones de unidades distintas es importante para mitigar los trastornos del proceso y disponer finalmente de una planta de fabricación sólida.
- 35
- 40 **[0087]** Las presiones de las distintas etapas de la invención también son flexibles. Por motivos de conveniencia, se eligen que todas las presiones sean aproximadamente 1 bar. Las presiones que sean demasiado bajas podrían causar pérdidas de disolvente, mientras que las presiones altas se traducen normalmente en equipos más caros. Preferentemente, se eligen presiones entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2 bar a lo largo de todo el proceso de la invención. Pueden ser necesarias presiones más altas para determinados disolventes volátiles y para temperaturas más altas (*es decir*, próximas a 80°C). Lo más preferible es que todas las etapas se lleven a cabo a presión atmosférica o cerca de ésta.
- 45
- 50 **[0088]** Más allá de las características tratadas arriba que pueden producir una celulosa amorfa altamente reactiva, un proceso de fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica que sea viable económicamente debe reciclar sus disolventes, y debe recuperar los azúcares de la hemicelulosa y la lignina utilizables. Las etapas (vi)-(ix) están indicados para recuperar disolventes, azúcares de la hemicelulosa, ácido acético y lignina.
- 55
- 60 **[0089]** En la etapa (vi), la lejía negra de la etapa (iv) se suministra a la operación de una unidad de separación seleccionada del grupo que consiste en destilación, evaporación de una etapa (por vacío), evaporación de efecto múltiple, termocompresión y lavado Venturi. En las realizaciones preferentes se emplea una columna de destilación que tenga suficientes etapas para que se pueda extraer el segundo disolvente (o la combinación del segundo y tercer disolventes, si son distintos) sustancialmente puro. La extracción se hará, preferentemente, en la parte superior de la columna en caso de que el segundo disolvente sea un disolvente de punto de ebullición bajo, como la acetona. Este segundo disolvente recuperado puede entonces almacenarse en un depósito o reciclarse de nuevo en el proceso en las etapas que requieran ese disolvente.
- [0090]** Además, el primer disolvente, o un flujo que contenga el primer disolvente, puede extraerse directamente del separador de la etapa (vi). En algunas realizaciones preferentes en que la etapa (vi) comprende una columna de destilación y en que el primer disolvente sea ácido polifosfórico, se podrá extraer un flujo de material junto a la parte inferior de la columna. Este flujo podría reciclarse directamente de nuevo en la etapa (ii), pero preferentemente será enviado a un horno u otro medio de oxidación en que el flujo de salida comprenda H₂O (vapor), CO₂ y P₂O₅.
- [0091]** La recuperación del ácido polifosfórico de este manera tiene varias ventajas que pueden obtenerse en varias realizaciones. En primer lugar, una etapa de oxidación purifica en gran medida el primer disolvente y pueden lograrse

grandes rendimientos. En segundo lugar, se puede ajustar la relación del P_2O_5 con el vapor antes del reciclado a la etapa (ii), modificando el peso molecular medio, y así también las propiedades, del disolvente de ácido polifosfórico. En tercer lugar, la concentración de P_2O_5 puede ajustarse en función del contenido de humedad de la biomasa entrante procedente de la etapa (i), ya que el P_2O_5 recuperado y reciclado reaccionará con el agua en la materia prima biomásica para producir ácido polifosfórico. En cuarto lugar, el contenido energético del vapor de esta etapa de recuperación se recupera en la etapa (ii) cuando se quiere calentar el contenido del reactor. En quinto lugar, suministrar el primer disolvente reciclado como un flujo de vapor de agua y P_2O_5 , en lugar de ácido polifosfórico líquido, resulta ventajoso porque será más rápido transferir la masa del disolvente a la fase sólida. Finalmente, es posible hacer uso completo de todos los productos químicos de la recuperación oxidativa, ya que además del reciclado del P_2O_5/H_2O en la etapa (ii), el CO_2 podría reciclarse a la operación de lavado de la etapa (v).

[0092] También en la etapa (vi), se recupera el ácido acético de la unidad de separación. En las realizaciones que usan destilación, el ácido acético se puede extraer directamente de la columna. Dependiendo del uso que se desee dar al ácido acético, puede ser necesario hacer una mayor purificación fuera de la etapa (vi).

[0093] La extracción de uno o más de los disolventes de la lignina en la etapa (vi) reducirá la solubilidad de ésta causando su precipitación. En la etapa (vi) se puede extraer del separador un líquido que contenga lignina precipitada, que en caso de que sea un destilador se encontrará cerca de la parte inferior de la columna. El líquido rico en lignina podría utilizarse directamente (como para la generación de energía). Como alternativa, se puede suministrar a una operación de separación de sólidos/líquidos de la etapa (vii) en que se retira el líquido y se devuelve a la etapa (vi), y el sólido comprende lignina de bajo peso molecular. Es preferible que el separador de sólidos/líquidos sea una centrifugadora, pero también puede ser un dispositivo de filtrado, un separador electrostático, una columna de adsorción o de absorción o cualquier otro medio para separar líquidos de sólidos. Si se desea, el compuesto de peso molecular bajo se puede también secar.

[0094] En la etapa (viii), la lejía blanca de la etapa (v) se suministra a la operación de una unidad de separación seleccionada del grupo que consiste en destilación, evaporación de una etapa (por vacío), evaporación de efecto múltiple, termocompresión y lavado Venturi. En algunas realizaciones, el separador de la etapa (viii) es un depósito de vaporización ("flash") en el que el vapor comprende el disolvente recuperado y el líquido comprende los azúcares de hemicelulosa solubles. En otras realizaciones, se emplea una columna de destilación que tenga suficientes etapas para que se pueda extraer, al menos, un disolvente (cerca de la parte superior de la columna si uno de los disolventes tiene un punto de ebullición bajo, como la acetona). Asimismo, la columna puede tener un diseño que permita la extracción de varios disolventes distintos. Estos disolventes recuperados pueden entonces almacenarse en depósitos o reciclarse de nuevo en el proceso en las etapas que requieran esos disolventes concretos.

[0095] Los azúcares solubles de la hemicelulosa de la etapa (viii) pueden emplearse directamente, por ejemplo mediante la introducción en un fermentador para producir etanol, se pueden almacenar en depósitos u otros medios, o se pueden emplear para otros fines. Asimismo, se puede extraer del separador de la etapa (viii) un flujo líquido que comprende el primer disolvente, y suministrarse a una unidad de separación de sólidos/líquidos en la etapa (ix), en que el líquido se retira y devuelve a la etapa (viii), y el sólido comprende el primer disolvente. Es preferible que el separador de sólidos/líquidos sea una centrifugadora, pero también puede ser un dispositivo de filtrado o cualquier otro medio para separar líquidos de sólidos. El primer disolvente puede combinarse con el primer disolvente recuperado de la etapa (vi), o que se haya recuperado y reciclado de algún otro modo.

[0096] Aunque varios de los parámetros del proceso específicos para el recipiente que se describen aquí no son críticos para definir las medidas y límites de la invención, un experto en la materia sabe que para que el proceso de fraccionamiento de la biomasa resulte económico habrá ciertas combinaciones preferentes de estos parámetros. La mejor manera de optimizar las condiciones de las distintas etapas es la optimización de todo el proceso, lo que puede implicar el modelado y simulación del proceso, la realización de pruebas de las distintas condiciones relativas a las materias primas seleccionadas, la comprensión de la influencia que tienen ciertos criterios específicos de la planta, y cuestiones similares.

[0097] Al ponerse en práctica los métodos de la presente invención, la biomasa lignocelulósica se fracciona en celulosa amorfa, azúcares de hemicelulosa, lignina y ácido acético. En las realizaciones preferentes, se obtienen altos rendimientos del producto. "Rendimiento" es la masa recuperada de determinado producto, dividida entre el máximo teórico basado en la cantidad presente en la biomasa lignocelulósica inicial (teniendo en cuenta el agua añadida para hidrolizar la celulosa y la hemicelulosa). El "Rendimiento neto", tal como se utiliza aquí, se calcula como la masa de un producto dividida entre la masa de las materias primas iniciales. Para calcular dicho número, sólo es necesario multiplicar los rendimientos por la fracción de masa del componente en cuestión presente en las materias primas iniciales. Por ejemplo, un 50% de rendimiento de lignina de las materias primas iniciales que contienen un 30% en peso

de lignina en peso significaría un rendimiento neto del 15% (por ejemplo, 150 kg de lignina por tonelada métrica de materias primas biomásicas).

- 5 **[0098]** En algunas realizaciones, el rendimiento de celulosa amorfa es de al menos el 80%, al menos el 85%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 96%, al menos el 97%, al menos el 98%, al menos el 99%, o más. En algunas realizaciones la celulosa amorfa puede además hidrolizarse en glucosa, dando la glucosa un rendimiento de al menos el 80%, al menos el 85%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 96%, al menos el 97%, al menos el 98%, al menos el 99% o más. En algunas realizaciones, el rendimiento de azúcares de hemicelulosa es de al menos el 70%, al menos el 75%, al menos el 80%, al menos el 85%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 96%, al menos el 97%, al menos el 98%, al menos el 99% o más. En algunas realizaciones, el rendimiento de lignina es de al menos el 50%, al menos el 60%, al menos el 70%, al menos el 80%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 98%, al menos el 99% o más. En algunas realizaciones, el rendimiento de ácido acético es de al menos el 70%, al menos el 75%, al menos el 80%, al menos el 85%, al menos el 90%, al menos el 95%, al menos el 96%, al menos el 97%, al menos el 98%, al menos el 99% o más.
- 10
- 15 **[0099]** Algunas realizaciones de la invención se relacionan con el uso de un proceso o sistema que comprende determinadas etapas para fraccionar la biomasa lignocelulósica en celulosa, azúcares de hemicelulosa, lignina y ácido acético. El uso de un proceso o sistema de fraccionamiento comprende los elementos siguientes:
- 20 **[0100]** (i) Uso de biomasa lignocelulósica.
- [0101]** (ii) Uso de un primer disolvente, que disolverá parte de la celulosa y hemicelulosa presentes en la biomasa lignocelulósica.
- 25 **[0102]** (iii) Uso de un segundo disolvente, que precipitará parte de la celulosa amorfa y la hemicelulosa disuelta del elemento (ii), y extraerá parte de la lignina.
- [0103]** (iv) Uso de un tercer disolvente para lavar el primer disolvente y parte de la lignina de la celulosa amorfa sólida.
- 30 **[0104]** (v) Uso de un cuarto disolvente para lavar el segundo y/o tercer disolventes y parte de los azúcares de hemicelulosa de la celulosa amorfa sólida.
- [0105]** (vi) Uso de un medio para separar la lejía negra en el primer disolvente, el segundo disolvente y/o el tercer disolvente, un líquido rico en lignina y ácido acético.
- 35 **[0106]** (vii) Uso de un medio para recuperar la lignina con bajo peso molecular del líquido rico en lignina en el elemento (vi).
- [0107]** (viii) Uso de un medio para separar la lejía blanca en azúcares solubles de la hemicelulosa y uno o más del segundo disolvente, el tercer disolvente y el cuarto disolvente.
- 40 **[0108]** (ix) Uso de un medio para recuperar el primer disolvente de un flujo del proceso o sistema del elemento (viii).
- [0109]** Algunas realizaciones de la invención se refieren al uso de una combinación de disolventes, en que el primer disolvente se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de azufre, cloruro de zinc, hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, cloruro de litio/*N,N*-dimetilacetamida, 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, dimetilsulfóxido/fluoruro de tetrabutilamonio trihidratado, *N*-óxido de *N*-metilmorfolina, monóxido de cadmio/etilendiamina (cadoxen); y se selecciona un segundo disolvente del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), *t*-butanol y agua.
- 45
- [0110]** Algunas realizaciones de la presente invención comprenden además el uso de los productos fraccionados y recuperados: celulosa amorfa, azúcares de la hemicelulosa, lignina y ácido acético. Estos cuatro productos pueden emplearse, en distintas realizaciones de la invención, en, como mínimo, los modos siguientes.
- 55
- [0111]** La celulosa amorfa obtenida es altamente reactiva y puede transformarse, o sacarificarse, fácilmente en monómeros de glucosa con enzimas de celulosa o con un ácido como el ácido sulfúrico. La glucosa puede entonces fermentarse en una gran variedad de productos industriales, incluyendo el etanol, acetona, ácidos orgánicos, levadura de panadería o cualquier otro producto de metabolismo celular del microorganismo seleccionado para la fermentación. Como se conoce en la técnica, la celulosa amorfa también se puede fermentar directamente en productos mediante microorganismos, sin previa sacarificación ácida o enzimática a glucosa.
- 60

5 [0112] Los azúcares de la hemicelulosa también pueden fermentarse de igual modo. El perfil de los azúcares de la hemicelulosa dependerá del tipo específico de materias primas. Por ejemplo, si las materias primas son virutas de madera dura o forraje de maíz, el azúcar predominante de la hemicelulosa será la xilosa. Los azúcares de hemicelulosa también se pueden fermentar en etanol, acetona, ácidos orgánicos, levadura de panadería o cualquier otro producto del metabolismo celular del microorganismo seleccionado para la fermentación. Los azúcares de la hemicelulosa se pueden combinar con la glucosa de la celulosa amorfa y fermentarse juntos, o por separado. Otros productos comerciales que pueden fabricarse a partir de los azúcares de la hemicelulosa incluyen los aditivos en alimentación para animales; xilitol, que se puede emplear como edulcorante; y furfural, que tiene muchos usos, incluyendo disolventes y la producción de nylon 6 y nylon 6,6.

15 [0113] La lignina que se obtiene es una lignina de alta calidad, relativamente pura y de bajo peso molecular, que no contiene azufre. La lignina puede quemarse para la producción de energía. Algunas otras aplicaciones potenciales de la lignina incluyen la producción de fibra de carbono, la producción de asfalto y como componente de biopolímeros. Los expertos en biomasa reconocerán que hay un gran número de usos potenciales que se pueden dar a la lignina producida en distintas realizaciones de la presente invención.

20 [0114] El ácido acético recuperado puede venderse o purificarse aún más. Este ácido es un producto químico importante que se emplea en la producción de tereftalato de polietileno, acetato de celulosa y acetato polivinílico. El ácido acético diluido se emplea con frecuencia en los desincrustantes; en la industria alimentaria, el ácido acético se emplea como regulador de la acidez. Hay una gran demanda de ácido acético a nivel mundial y con el empleo de los métodos de la presente invención que permiten retener el valor de los grupos acetílicos contenidos en la biomasa lignocelulósica, se espera contribuir a la viabilidad económica de la biorrefinación.

25 [0115] Las realizaciones de la presente invención pueden comprenderse mejor al hacerse referencia a los aspectos siguientes. Con "aspecto" queremos decir un proceso, método, sistema, composición, un uso y/o un uso para la invención.

30 [0116] Aspecto 1. Un proceso para el fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica que comprende:

[0117] (i) Suministro de biomasa lignocelulósica;

35 [0118] (ii) Suministro de un primer disolvente y su combinación con la biomasa lignocelulósica, disolviendo este primer disolvente al menos parte de la celulosa presente en la biomasa; y

[0119] (iii) Suministro de un segundo disolvente y su combinación con el material de la etapa (ii), en el que al menos parte de la celulosa disuelta por el primer disolvente en la etapa (ii) se precipita en la fase líquida.

40 [0120] Aspecto 2. El proceso del aspecto 1, en el que la celulosa precipitada en la etapa (iii) ha reducido su cristalinidad en comparación con la celulosa suministrada en la etapa (i).

[0121] Aspecto 3. El proceso del aspecto 2, en que la celulosa precipitada en la etapa (iii) es al menos un 90% amorfa.

45 [0122] Aspecto 4. El proceso del aspecto 1, en que el segundo disolvente extrae en la fase líquida al menos el 50% de la lignina presente en la biomasa lignocelulósica.

[0123] Aspecto 5. El proceso del aspecto 1, en que el segundo disolvente extrae en la fase líquida al menos el 75% de la lignina presente en la biomasa lignocelulósica.

50 [0124] Aspecto 6. El proceso del aspecto 1, en que durante la etapa (ii), el primer disolvente disuelve al menos el 50% de la celulosa presente en la biomasa lignocelulósica.

[0125] Aspecto 7. El proceso del aspecto 1, en que durante la etapa (ii), el primer disolvente disuelve al menos el 90% de la celulosa presente en la biomasa lignocelulósica.

55 [0126] Aspecto 8. El proceso del aspecto 1, en que durante la etapa (ii), el primer disolvente disuelve sustancialmente toda la celulosa presente en la biomasa lignocelulósica.

60 [0127] Aspecto 9. El proceso del aspecto 1, en que durante la etapa (ii), el primer disolvente disuelve al menos el 50% de la hemicelulosa presente en la biomasa lignocelulósica.

- 5 **[0128]** Aspecto 10. El proceso del aspecto 1, en que durante la etapa (ii), el primer disolvente disuelve al menos el 90% de la hemicelulosa presente en la biomasa lignocelulósica.
- [0129]** Aspecto 11. El proceso del aspecto 1, en que durante la etapa (ii), el primer disolvente disuelve sustancialmente toda la hemicelulosa presente en la biomasa lignocelulósica.
- 10 **[0130]** Aspecto 12. El proceso del aspecto 1, en que durante la etapa (ii), el primer disolvente disuelve al menos el 90% de la hemicelulosa presente en la biomasa lignocelulósica y el 90% de la celulosa presente en la biomasa lignocelulósica.
- [0131]** Aspecto 13. El proceso del aspecto 1, en que durante la etapa (iii), el segundo disolvente precipita al menos el 50% de la celulosa disuelta.
- 15 **[0132]** Aspecto 14. El proceso del aspecto 1, en que durante la etapa (iii), el segundo disolvente precipita al menos el 90% de la celulosa disuelta.
- [0133]** Aspecto 15. El proceso del aspecto 1, en que durante la etapa (iii), el segundo disolvente precipita sustancialmente toda la celulosa disuelta.
- 20 **[0134]** Aspecto 16. El proceso del aspecto 1, en que durante la etapa (iii), el segundo disolvente precipita al menos el 50% de la hemicelulosa disuelta.
- [0135]** Aspecto 17. El proceso del aspecto 1, en que durante la etapa (iii), el segundo disolvente precipita al menos el 90% de la hemicelulosa disuelta.
- 25 **[0136]** Aspecto 18. El proceso del aspecto 1, en que durante la etapa (iii), el segundo disolvente precipita sustancialmente toda la hemicelulosa disuelta.
- [0137]** Aspecto 19. El proceso del aspecto 1, en que durante la etapa (iii), el segundo disolvente precipita al menos el 90% de la celulosa disuelta y precipita al menos el 90% de la hemicelulosa disuelta.
- 30 **[0138]** Aspecto 20. El proceso del aspecto 1, en que durante la etapa (iii), el segundo disolvente: precipita al menos el 90% de la celulosa disuelta; precipita al menos el 90% de la hemicelulosa disuelta; y extrae en la fase líquida al menos el 75% de la lignina presente en la biomasa lignocelulósica.
- 35 **[0139]** Aspecto 21. El proceso del aspecto 1, que comprende además la transformación de la celulosa que se precipita en la fase líquida de la etapa (iii) en monómeros y/u oligómeros de glucosa.
- [0140]** Aspecto 22. El proceso del aspecto 21, en que la transformación de la celulosa en glucosa comprende reacciones enzimáticas.
- 40 **[0141]** Aspecto 23. El proceso del aspecto 21, en que la transformación de la celulosa en glucosa comprende hidrólisis ácida.
- [0142]** Aspecto 24. El proceso del aspecto 1, que comprende además la recuperación y reciclado de al menos uno de los disolventes a las etapas (ii) y/o (iii).
- 45 **[0143]** Aspecto 25. El proceso del aspecto 1, en que las etapas (ii) y (iii) se realizan a una o más temperaturas de aproximadamente 20°C a aproximadamente 80°C.
- 50 **[0144]** Aspecto 26. El proceso del aspecto 1, en que las etapas (ii) y (iii) se realizan a una o más presiones de aproximadamente 0,1 bar a aproximadamente 2 bar.
- [0145]** Aspecto 27. El proceso del aspecto 1, en que los tiempos de residencia de las etapas (ii) y (iii) son cada uno de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 4 horas.
- 55 **[0146]** Aspecto 28. El proceso del aspecto 1, en que una o ambas etapas (ii) y (iii) se realizan continuamente, semicontinualmente o pseudocontinualmente.
- 60 **[0147]** Aspecto 29. El proceso del aspecto 1, en que una o ambas etapas (ii) y (iii) se realizan en lotes.

- 5 **[0148]** Aspecto 30. El proceso del aspecto 1, en que el primer disolvente de la etapa (ii) comprende uno o más productos químicos seleccionados del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de azufre, cloruro de zinc, hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, cloruro de litio/*N,N*-dimetilacetamida, 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, dimetilsulfóxido/fluoruro de tetrabutilamonio trihidratado, N-óxido de *N*-metilmorfolina, monóxido de cadmio/etilendiamina (cadoxen) y agua.
- 10 **[0149]** Aspecto 31. El proceso del aspecto 1, en que el segundo disolvente de la etapa (iii) comprende uno o más productos químicos seleccionados del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), *t*-butanol y agua.
- [0150]** Aspecto 32. El proceso del aspecto 31, en que se añaden al menos dos productos químicos de la etapa (iii) de manera secuencial, seleccionados éstos del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), *t*-butanol y agua.
- 15 **[0151]** Aspecto 33. El proceso del aspecto 30, en que el primer disolvente de la etapa (ii) comprende ácido polifosfórico.
- [0152]** Aspecto 34. El proceso del aspecto 31, en que el segundo disolvente de la etapa (iii) comprende acetona.
- 20 **[0153]** Aspecto 35. El proceso del aspecto 31, en que el segundo disolvente de la etapa (iii) comprende agua.
- [0154]** Aspecto 36. El proceso del aspecto 32, en que el segundo disolvente comprende acetona y agua.
- [0155]** Aspecto 37. El proceso del aspecto 30 ó 33, en que la relación disolvente/sólido de la etapa (ii) es inferior a aproximadamente 5.
- 25 **[0156]** Aspecto 38. El proceso del aspecto 37, en que la relación disolvente/sólido de la etapa (ii) es inferior a aproximadamente 3.
- 30 **[0157]** Aspecto 39. El proceso del aspecto 37, en que la relación disolvente/sólido de la etapa (ii) es inferior a aproximadamente 2.
- [0158]** Aspecto 40. Un proceso para el fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica que comprende:
- 35 **[0159]** (i) Suministro de biomasa lignocelulósica;
- [0160]** (ii) Suministro de un primer disolvente y su combinación con la biomasa lignocelulósica, disolviendo el primer disolvente al menos parte de la celulosa presente en la biomasa lignocelulósica;
- 40 **[0161]** (iii) Suministro de un segundo disolvente y su combinación con el material de la etapa (ii), en el que al menos parte de la celulosa disuelta por el primer disolvente en la etapa (ii) se precipita en la fase líquida.
- [0162]** (iv) Suministro de un tercer disolvente y su combinación con el material de la etapa (iii), y a continuación la separación de la fase sustancialmente sólida y la lejía negra; y
- 45 **[0163]** (v) Suministro de un cuarto disolvente y su combinación con la fase sustancialmente sólida de la etapa (iv), y a continuación la separación de la fase sólida y la lejía blanca.
- 50 **[0164]** Aspecto 41. El proceso del aspecto 40, en que el primer disolvente de la etapa (ii) comprende uno o más productos químicos seleccionados del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de azufre, cloruro de zinc, hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, cloruro de litio/*N,N*-dimetilacetamida, 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, dimetilsulfóxido/fluoruro de tetrabutilamonio trihidratado, N-óxido de *N*-metilmorfolina, monóxido de cadmio/etilendiamina (cadoxen) y agua.
- 55 **[0165]** Aspecto 42. El proceso del aspecto 40, en que el segundo disolvente de la etapa (iii) comprende uno o más productos químicos seleccionados del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), *t*-butanol y agua.
- 60 **[0166]** Aspecto 43. El proceso del aspecto 40, en que el tercer disolvente de la etapa (iv) comprende uno o más productos químicos seleccionados del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), *t*-butanol y agua.

- [0167]** Aspecto 44. El proceso del aspecto 40, en que el cuarto disolvente de la etapa (v) comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en agua líquida, vapor, agua reciclada, condensado del proceso, condensado de caldo de fermentación y dióxido de carbono.
- 5 **[0168]** Aspecto 45. El proceso del aspecto 40, que comprende además someter la lejía negra, obtenida en la etapa (iv), a la etapa (vi), a una operación de separación de vapor/líquido seleccionada del grupo que consiste en destilación, evaporación de una etapa (por vacío), evaporación de efecto múltiple, termocompresión y lavado Venturi.
- 10 **[0169]** Aspecto 46. El proceso del aspecto 45 en que la etapa (vi) comprende destilación.
- [0170]** Aspecto 47. El proceso del aspecto 45 ó 46, en que se recupera el ácido acético.
- [0171]** Aspecto 48. El proceso del aspecto 45 ó 46, que comprende además la recuperación de al menos un disolvente seleccionado del grupo que consiste en los disolventes primero, segundo, tercero y cuarto.
- 15 **[0172]** Aspecto 49. El proceso del aspecto 48, que comprende además el reciclado de al menos uno de los disolventes recuperados a uno o más de las etapas (ii)-(v).
- [0173]** Aspecto 50. El proceso del aspecto 45 ó 46, en que al menos uno de los disolventes recuperados es ácido polifosfórico.
- 20 **[0174]** Aspecto 51. El proceso del aspecto 45 ó 46, en que al menos uno de los disolventes recuperados es acetona.
- [0175]** Aspecto 52. El proceso del aspecto 45 ó 46, en que se recupera el ácido polifosfórico y la acetona.
- 25 **[0176]** Aspecto 53. El proceso del aspecto 45, que comprende además la etapa (vii), una operación de separación de sólidos/líquidos seleccionada del grupo que consiste en una centrifugadora, un dispositivo de filtrado, un separador electrostático, una columna de adsorción y una columna de absorción.
- 30 **[0177]** Aspecto 54. El proceso del aspecto 53, en que la etapa (vii) comprende una centrifugadora.
- [0178]** Aspecto 55. El proceso del aspecto 53 ó 54, en que se recupera lignina.
- [0179]** Aspecto 56. El proceso del aspecto 40, que comprende además someter la lejía blanca, obtenida en la etapa (v), a la etapa (viii), una operación de separación de vapor/líquido seleccionada del grupo que consiste en destilación, evaporación de una etapa (por vacío), evaporación de efecto múltiple, termocompresión y lavado Venturi.
- 35 **[0180]** Aspecto 57. El proceso del aspecto 56, en que la etapa (viii) comprende un depósito de vaporización ("flash").
- 40 **[0181]** Aspecto 58. El proceso del aspecto 56 ó 57, en que se recuperan los azúcares de la hemicelulosa.
- [0182]** Aspecto 59. El proceso del aspecto 56 ó 57, que comprende además la recuperación de al menos un disolvente empleado en una etapa diferente.
- 45 **[0183]** Aspecto 60. El proceso del aspecto 59, que comprende además el reciclado de al menos uno de los disolventes recuperados a uno o más de las etapas (iii)-(v).
- [0184]** Aspecto 61. El proceso del aspecto 59 ó 60, en que al menos uno de los disolventes recuperados es acetona.
- 50 **[0185]** Aspecto 62. El proceso del aspecto 56, que comprende además la etapa (ix), una operación de separación de sólidos/líquidos seleccionada del grupo que consiste en una centrifugadora, un dispositivo de filtrado, un separador electrostático, una columna de adsorción y una columna de absorción.
- 55 **[0186]** Aspecto 63. El proceso del aspecto 62, en que la etapa (ix) comprende una centrifugadora.
- [0187]** Aspecto 64. El proceso del aspecto 62 ó 63, que comprende además la recuperación del primer disolvente.
- [0188]** Aspecto 65. El proceso del aspecto 64, que comprende además el reciclado del primer disolvente a la etapa (ii).
- 60 **[0189]** Aspecto 66. El proceso del aspecto 40, en que las etapas (ii)-(v) se realizan cada una a una o más temperaturas de aproximadamente 20°C a aproximadamente 80°C.

- [0190]** Aspecto 67. El proceso del aspecto 40, en que las etapas (ii)-(v) se realizan cada una a una o más presiones de aproximadamente 0,1 bar a aproximadamente 2 bar.
- 5 **[0191]** Aspecto 68. El proceso del aspecto 40, en que los tiempos de residencia de las etapas (ii)-(v) son cada uno de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 4 horas.
- [0192]** Aspecto 69. El proceso del aspecto 40, en que las etapas (ii)-(v) se realizan cada una continuamente, semicontinualmente o pseudocontinualmente.
- 10 **[0193]** Aspecto 70. El proceso del aspecto 40, en que las etapas (ii)-(v) se realizan cada una en lotes.
- [0194]** Aspecto 71. El proceso del aspecto 41, en que el primer disolvente de la etapa (ii) comprende ácido polifosfórico.
- 15 **[0195]** Aspecto 72. El proceso del aspecto 42, en que el segundo disolvente de la etapa (iii) comprende acetona.
- [0196]** Aspecto 73. El proceso del aspecto 42, en que el segundo disolvente de la etapa (iii) comprende agua.
- [0197]** Aspecto 74. El proceso del aspecto 41 ó 71, en que la relación disolvente/sólido de la etapa (ii) es inferior a aproximadamente 5.
- 20 **[0198]** Aspecto 75. El proceso del aspecto 41 ó 71, en que la relación disolvente/sólido de la etapa (ii) es inferior a aproximadamente 3.
- 25 **[0199]** Aspecto 76. El proceso del aspecto 41 ó 71, en que la relación disolvente/sólido de la etapa (ii) es inferior a aproximadamente 2.
- [0200]** Aspecto 77. El proceso del aspecto 40, que comprende además la transformación de la celulosa que se precipita en la fase líquida de la etapa (iii) en monómeros y/u oligómeros de glucosa.
- 30 **[0201]** Aspecto 78. El proceso del aspecto 77, en que la transformación de la celulosa en glucosa comprende reacciones enzimáticas.
- [0202]** Aspecto 79. El proceso del aspecto 77, en que la transformación de la celulosa en glucosa comprende hidrólisis ácida.
- 35 **[0203]** Aspecto 80. El proceso de cualquiera de los aspectos 21-23 y 77-79, que comprende además la fermentación de parte de la glucosa.
- 40 **[0204]** Aspecto 81. El proceso del aspecto 80, en que uno de los productos de la fermentación es etanol.
- [0205]** Aspecto 82. El proceso del aspecto 80, en que uno de los productos de la fermentación es acetona.
- [0206]** Aspecto 83. El proceso del aspecto 1 ó 40, que comprende además la fermentación directa de parte de la celulosa amorfa.
- 45 **[0207]** Aspecto 84. El proceso del aspecto 83, en que uno de los productos de la fermentación es etanol.
- [0208]** Aspecto 85. El proceso del aspecto 83, en que uno de los productos de la fermentación es acetona.
- 50 **[0209]** Aspecto 86. El proceso de cualquiera de los aspectos precedentes, en que se selecciona la biomasa lignocelulósica de la etapa (i) del grupo que consiste en madera dura, madera blanda, papel reciclado, papel desechado, podas forestales, desechos de pulpa y papel, forraje de maíz, fibra de maíz, paja de trigo, paja de arroz, bagazo de caña de azúcar, césped de pradera y las combinaciones de éstos.
- 55 **[0210]** Aspecto 87. El proceso del aspecto 86, en que la etapa (i) comprende una o más modificaciones de la materia prima seleccionada del grupo que consiste en la reducción del tamaño de las partículas, el lavado, la modificación del contenido de humedad y el acondicionamiento.
- 60 **[0211]** Aspecto 88. Un proceso para el fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica que comprende:

- 5
- [0212] (i) Suministro de biomasa lignocelulósica;
- [0213] (ii) Suministro de ácido polifosfórico y su combinación con la biomasa lignocelulósica, en que el ácido polifosfórico disuelve al menos el 90% de la celulosa presente en la biomasa lignocelulósica;
- 10
- [0214] (iii) Suministro de acetona y su combinación con el material de la etapa (ii), en el que al menos el 90% de la celulosa disuelta por el ácido polifosfórico en la etapa (ii) se precipita en la fase líquida.
- [0215] (iv) Suministro de acetona y su combinación con el material de la etapa (iii), y a continuación la separación de la fase sustancialmente sólida y la lejía negra; y
- 15
- [0216] (v) Suministro de agua y su combinación con la fase sustancialmente sólida de la etapa (iv), y a continuación la separación de la fase sólida y la lejía blanca.
- [0217] Aspecto 89. El proceso del aspecto 88, que comprende además la separación de la lejía negra y la recuperación del ácido polifosfórico.
- 20
- [0218] Aspecto 90. El proceso del aspecto 89, en que la recuperación del ácido polifosfórico comprende quemar un flujo del proceso y reciclar P_2O_5 y vaporizar de nuevo a la etapa (ii).
- [0219] Aspecto 91. El proceso del aspecto 88, que comprende además la recuperación de acetona de la lejía negra, de la lejía blanca o de ambas.
- 25
- [0220] Aspecto 92. El proceso de cualquiera de los aspectos 1-91, en que el rendimiento de la glucosa es de al menos el 80%.
- [0221] Aspecto 93. El proceso del aspecto 92, en que el rendimiento de la glucosa es de al menos el 90%.
- 30
- [0222] Aspecto 94. El proceso del aspecto 92, en que el rendimiento de la glucosa es de al menos el 95%.
- [0223] Aspecto 95. El proceso de cualquiera de los aspectos 1-91, en que el rendimiento de los azúcares de hemicelulosa es de al menos el 70%.
- 35
- [0224] Aspecto 96. El proceso del aspecto 95, en que el rendimiento de los azúcares de hemicelulosa es de al menos el 80%.
- [0225] Aspecto 97. El proceso del aspecto 95, en que el rendimiento de los azúcares de hemicelulosa es de al menos el 85%.
- 40
- [0226] Aspecto 98. El proceso de cualquiera de los aspectos 1-91, en que el rendimiento de la lignina es de al menos el 50%.
- [0227] Aspecto 99. El proceso del aspecto 98, en que el rendimiento de la lignina es de al menos el 75%.
- 45
- [0228] Aspecto 100. El proceso de cualquiera de los aspectos 1-91, en que el rendimiento del ácido acético es de al menos el 80%.
- [0229] Aspecto 101. El proceso del aspecto 100, en que el rendimiento del ácido acético es de al menos el 90%.
- 50
- [0230] Aspecto 102. El proceso de cualquiera de los aspectos 1-91, en que se da simultáneamente lo siguiente: el rendimiento de glucosa es de al menos el 90%; el rendimiento de los azúcares de hemicelulosa es de al menos el 80%; el rendimiento de la lignina es de al menos el 50%; y el rendimiento del ácido acético es de al menos el 80%.
- 55
- [0231] Aspecto 103. El proceso de cualquiera de los aspectos 1-91, en que se da simultáneamente lo siguiente: el rendimiento de glucosa es de al menos el 95%; el rendimiento de los azúcares de hemicelulosa es de al menos el 90%; el rendimiento de la lignina es de al menos el 75%; y el rendimiento del ácido acético es de al menos el 90%.
- 60
- [0232] Aspecto 104. Una combinación de disolventes para fraccionar la biomasa lignocelulósica, cuya combinación comprende:

- 5 **[0233]** Un primer disolvente seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de azufre, cloruro de zinc, hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, cloruro de litio/*N,N*-dimetilacetamida, 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, dimetilsulfóxido/fluoruro de tetrabutilamonio trihidratado, *N*-óxido de *N*-metilmorfolina, monóxido de cadmio/etilendiamina (cadoxen); y
- 10 **[0234]** Un segundo disolvente seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), *t*-butanol y agua.
- 15 **[0235]** Aspecto 105. La combinación de disolventes del aspecto 104, en que el primer disolvente comprende ácido polifosfórico.
- [0236]** Aspecto 106. La combinación de disolventes del aspecto 104, en que el segundo disolvente comprende acetona.
- [0237]** Aspecto 107. La combinación de disolventes del aspecto 104, en que el primer disolvente comprende ácido polifosfórico y el segundo disolvente comprende acetona.
- 20 **[0238]** Aspecto 108. La combinación de disolventes de cualquiera de los aspectos 104-107, en que el primer disolvente comprende al menos dos de los productos químicos seleccionados del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de azufre, cloruro de zinc, hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, cloruro de litio/*N,N*-dimetilacetamida, 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, dimetilsulfóxido/fluoruro de tetrabutilamonio trihidratado, *N*-óxido de *N*-metilmorfolina y monóxido de cadmio/etilendiamina (cadoxen).
- 25 **[0239]** Aspecto 109. La combinación de disolventes del aspecto 108, en que uno de los productos químicos seleccionados para el primer disolvente es dióxido de azufre.
- [0240]** Aspecto 110. El proceso de los aspectos 30 ó 41, en que el primer disolvente comprende ácido polifosfórico y dióxido de azufre.
- 30 **[0241]** Aspecto 111. Celulosa amorfa elaborada según el proceso de cualquiera de los aspectos 1-103, en que la celulosa amorfa se puede hidrolizar en glucosa o fermentarse directamente.
- [0242]** Aspecto 112. Un sistema para el fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica que comprende:
- 35 **[0243]** (a) Un medio para contener por separado un primer disolvente y un segundo disolvente.
- [0244]** (b) Un recipiente de reacción en que el primer disolvente se combina con la biomasa lignocelulósica, y en el que el primer disolvente disuelve al menos el 90% de la celulosa presente en la biomasa lignocelulósica;
- 40 **[0245]** (c) Un recipiente de precipitación en que se combina el segundo disolvente con el material del recipiente (b), y en que al menos el 90% de la celulosa disuelta por el primer disolvente en el recipiente (b) se precipita en la fase líquida; y
- [0246]** (d) Un medio para la recuperación de la celulosa amorfa precipitada.
- 45 **[0247]** Aspecto 113. El sistema del aspecto 112, en que el primer disolvente del recipiente (b) comprende uno o más productos químicos seleccionados del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de azufre, cloruro de zinc, hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, cloruro de litio/*N,N*-dimetilacetamida, 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, dimetilsulfóxido/fluoruro de tetrabutilamonio trihidratado, *N*-óxido de *N*-metilmorfolina, monóxido de cadmio/etilendiamina (cadoxen) y agua.
- 50 **[0248]** Aspecto 114. El sistema del aspecto 112, en que el segundo disolvente del recipiente (c) comprende uno o más productos químicos seleccionados del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), *t*-butanol y agua.
- 55 **[0249]** Aspecto 115. El sistema de cualquiera de los aspectos 112-114, que comprende además (e) un medio para la recuperación del primer disolvente, del segundo disolvente o de ambos.
- [0250]** Aspecto 116. El sistema del aspecto 115, en que el primer disolvente comprende ácido polifosfórico y el segundo disolvente comprende acetona.
- 60

[0251] Aspecto 117. El sistema del aspecto 112 ó 115, que comprende además (f) un medio para la recuperación de los azúcares de hemicelulosa, el ácido acético o la lignina.

5 **[0252]** La presente invención se describirá más detalladamente en el ejemplo siguiente, que ilustra una de las realizaciones preferentes de la invención y que no deberá considerarse en modo alguno como limitación de la invención.

EJEMPLO

10 **[0253]** La figura 2 muestra un diagrama de flujo del proceso simplificado para el presente ejemplo de fraccionamiento continuo de forraje de maíz en celulosa amorfa, azúcares de hemicelulosa, lignina y ácido acético, según los métodos de la invención. El primer disolvente es ácido polifosfórico ("Poli(H₃PO₄)" en el diagrama), el segundo y tercer disolventes son acetona, y el cuarto disolvente es agua.

15 **[0254]** El forraje de maíz (con aproximadamente un 50% en peso de humedad) se suministra a un reactor (el "digestor") para el pretratamiento junto con el ácido polifosfórico reciclado, que está presente en el digestor con aproximadamente el 86% en peso de H₃PO₄ (equivalente). La relación del disolvente con los sólidos en el digestor es de aproximadamente 5. La mezcla se hace reaccionar a aproximadamente 50°C durante 30 minutos aproximadamente (tiempo de residencia) bajo presión atmosférica. Durante esta etapa no se requiere entrada de calor, ya que la mezcla de ácido concentrado con agua es una reacción ligeramente exotérmica. El ácido polifosfórico no sólo rompe los enlaces entre la lignina, la hemicelulosa y la celulosa, sino que también disuelve las fibrillas elementales de celulosa y la hemicelulosa. Se produce una pequeña cantidad de hidrólisis de polisacáridos grandes en fragmentos pequeños.

20 **[0255]** En el "depósito de precipitación", se añade acetona para precipitar la celulosa y hemicelulosa disueltas en formas amorfas insolubles, y para extraer la lignina soluble en disolvente. La relación disolvente/sólidos en el depósito de precipitación es de aproximadamente 10. La temperatura y la presión en el depósito de precipitación son aproximadamente las ambientales, y el tiempo de residencia es de aproximadamente 1 hora.

25 **[0256]** En la operación de la unidad "lavadora 1" (un depósito) de la figura 2, se suministra más acetona con el fin de extraer más del 99% del ácido polifosfórico presente, así como la lignina soluble en disolvente de los sólidos. La fase líquida que sale de la lavadora 1 recibe el nombre de "lejía negra" y contiene ácido polifosfórico, acetona, ácido acético y lignina disuelta. La temperatura y la presión son aproximadamente las ambientales en la lavadora 1, y el tiempo de residencia es de aproximadamente 30 minutos.

30 **[0257]** A la "lavadora 2" (un depósito) se le suministra agua para lavar la acetona residual, el ácido polifosfórico residual y los oligosacáridos de hemicelulosa solubles en agua (de bajo peso molecular) de la celulosa amorfa sólida. El flujo líquido que sale de la lavadora 2 se llama "lejía blanca" y contiene agua, acetona, azúcares de hemicelulosa solubles y trazas de ácido polifosfórico. La fase sólida contiene principalmente celulosa amorfa regenerada. La temperatura y la presión son aproximadamente las ambiente en la lavadora 2, y el tiempo de residencia es de aproximadamente 30 minutos.

35 **[0258]** El sistema de recuperación de disolventes de este ejemplo incluye el "destilador" (una columna de destilación), el "depósito de vaporización ("flash")", el "horno", "centrifugadora 1" y "centrifugadora 2."

40 **[0259]** En el destilador, la lejía negra que contiene ácido polifosfórico, acetona, lignina soluble en disolvente y ácido acético se separa junto con la regeneración del ácido polifosfórico y la centrifugación de la lignina. La acetona y el ácido acético se separan con facilidad después de la destilación y subsiguiente condensación. Con la extracción de la acetona, la lignina disuelta se precipita debido a la escasa solubilidad que tiene en el agua ácida. La lignina precipitada se separa mediante centrifugación y secado. En la parte inferior del destilador, el ácido polifosfórico concentrado que contiene pequeñas cantidades de azúcares y sustancias extractivas del forraje de maíz se regenera alimentando el fondo a un horno. El fondo se quema totalmente para producir una mezcla que contenga P₂O₅, y ésta se recicla al digestor para que se forme el ácido polifosfórico concentrado. La recuperación global del ácido polifosfórico en el proceso es alta, por lo que no es necesario añadir ácido polifosfórico nuevo, o sólo una pequeña cantidad de éste, al digestor. (Para la operación continua durante periodos de tiempo prolongados, puede ser necesario disponer de pequeñas cantidades complementarias de ácido polifosfórico.)

45 **[0260]** En el depósito de vaporización ("flash"), la lejía blanca que contiene acetona, agua, cierta cantidad de ácido polifosfórico y azúcares de hemicelulosa solubles se separa mediante vaporización y centrifugación seguidas de regeneración. Se añade una pequeña cantidad de CaCO₃ para neutralizar el líquido ligeramente ácido y generar un precipitado, Ca₃(PO₄)₂. Se añade la cantidad justa de CaCO₃ para que que aproximadamente el 99% del PO₄³⁻ esté presente en la fase sólida. El Ca₃(PO₄)₂ se separa mediante centrifugación (centrifugadora 2), y a continuación se regenera al ácido polifosfórico concentrado añadiendo ácido sulfúrico concentrado, como es bien sabido en la industria

50 **[0261]** El sistema de recuperación de disolventes de este ejemplo incluye el "destilador" (una columna de destilación), el "depósito de vaporización ("flash")", el "horno", "centrifugadora 1" y "centrifugadora 2."

55 **[0262]** En el depósito de vaporización ("flash"), la lejía blanca que contiene acetona, agua, cierta cantidad de ácido polifosfórico y azúcares de hemicelulosa solubles se separa mediante vaporización y centrifugación seguidas de regeneración. Se añade una pequeña cantidad de CaCO₃ para neutralizar el líquido ligeramente ácido y generar un precipitado, Ca₃(PO₄)₂. Se añade la cantidad justa de CaCO₃ para que que aproximadamente el 99% del PO₄³⁻ esté presente en la fase sólida. El Ca₃(PO₄)₂ se separa mediante centrifugación (centrifugadora 2), y a continuación se regenera al ácido polifosfórico concentrado añadiendo ácido sulfúrico concentrado, como es bien sabido en la industria

del ácido fosfórico. La acetona se recicla a un depósito de retención mediante vaporización y después condensación de los vapores. La fase líquida de la parte inferior del depósito de vaporización ("flash") tiene un pH neutro y contiene azúcares de hemicelulosa solubles en agua.

- 5 **[0261]** La microscopía electrónica de barrido muestra que en el producto de celulosa amorfa la presencia de fibrillas de celulosa es prácticamente nula. Asimismo, la celulosa amorfa se alimenta al "depósito de hidrólisis" junto con las enzimas de celulosa. El producto del depósito de hidrólisis es una solución de glucosa, que se alimenta al "fermentador", donde se elabora el etanol. La figura 2 indica que, por lo general, parte de la celulosa amorfa se puede desviar directamente al fermentador, pero en este ejemplo toda la celulosa amorfa se envía al depósito de hidrólisis. La reactividad de la celulosa amorfa es tal que casi el 97% de la digestibilidad de la celulosa se obtiene en un ensayo de digestibilidad estándar (un tiempo de sacarificación de 24 horas usando una carga de enzimas de *Trichoderma* de 15 FPU/g glucano a 50°C y 10 g de glucano por litro de solución).

REFERENCIAS

- 15 **[0262]**
- Fengel D. y Wegener G.: *Madera: química, ultraestructura, reacciones*. Berlín: Walter de Gruyter & Co.; 1984.
- 20 Klein G.L. y Snodgrass W.R.: "Celulosa" en *Enciclopedia de ciencia y tecnología de los alimentos y nutrición*. Editado por Macrae R., Robinson R.K., Sandler M.J.: Academic Press; 1993.
- Wyman C.E.: "Etanol elaborado a partir de biomasa lignocelulósica: Tecnología, economía y oportunidades". *Biores. Technol.* 1994, 50:3-15.
- 25 McMillan, J.D., "Pretratamiento de la biomasa lignocelulósica". En *Transformación enzimática de la biomasa para la elaboración de combustibles*, ACS Symposium Series 566, editores. Himmel, M.E.; Baker, J.O.; Overend, R.P. Sociedad Americana de Química (ACS), Washington, D.C. 292-324; 1994.
- 30 Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W. *Química integral de la celulosa I: Aspectos fundamentales y métodos analíticos*; Wiley-VCH: Weinheim, Alemania; 1998.
- Wooley R., Ruth M., Glassner D. y Sheehan J.: "Diseño del proceso y costes de la tecnología del bioetanol: Una herramienta para determinar la situación y dirección de su investigación y desarrollo". *Biotechnol. Prog.* 1999, 15:794-803.
- 35 V.S. Chang y M.T. Holtzapple: "Factores fundamentales que afectan a la reactividad enzimática biomásica". *Bioquímica y biotecnología aplicadas* 2000, 84: 5-37.
- 40 M. Paster et al., *Bioproductos industriales: Presente y futuro*; preparado por Energetics, Incorporated, Columbia, Maryland para el Departamento de Energía de EE.UU. (DOE), Oficina de Eficiencia Energética y Energía Renovable, Oficina del Programa de Biomasa, Washington, D.C.; julio de 2003.
- 45 Zhang Y.-H. P. y Lynd L.R.: "Hacia una comprensión global de la hidrólisis enzimática de la celulosa: Sistemas de celulosa sin formación de complejos". *Biotechnol. Bioeng.* 2004,88:797-824.
- Wyman C.E., Dale B.E., Elander R.T., Holtzapple M., Ladisch M.R. y Lee Y.Y.: "Desarrollo coordinado de las tecnologías punteras en el pretratamiento biomásico". *Biores. Technol.* 2005, 96:1959-1966.
- 50 Zhang Y.-H.P., Lynd L.R.: "Determinación del grado numérico medio de polimerización de las celodextrinas y la celulosa sometidas a hidrólisis enzimática". *Biomacromoleculas* 2005, 6:1510-1515.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para el fraccionamiento de biomasa lignocelulósica que comprende:
 - 5 (i) Suministro de un primer disolvente y su combinación con la biomasa lignocelulósica, disolviendo este primer disolvente al menos parte de la celulosa y al menos parte de la hemicelulosa presentes en la biomasa lignocelulósica; y
 - 10 (ii) Suministro de un segundo disolvente y su combinación con el material de la etapa (i), en el que al menos parte de la celulosa y la hemicelulosa disueltas por el primer disolvente en la etapa (i) se precipita en la fase líquida.
2. El proceso de la reivindicación 1, en que la celulosa y hemicelulosa precipitadas en la etapa (ii) han reducido su cristalinidad en comparación con la celulosa suministrada en la etapa (i), en que preferentemente la celulosa que se precipita en la etapa (ii) es al menos el 90% amorfa.
- 15 3. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en que
 - 20 (a) el segundo disolvente extrae en la fase líquida al menos el 50% o preferentemente al menos el 75% de la lignina presente en la biomasa lignocelulósica;
 - (b) durante la etapa (i), el primer disolvente disuelve al menos el 50%, preferentemente al menos el 90% o con mayor preferencia sustancialmente toda la celulosa presente en la biomasa lignocelulósica;
 - (c) durante la etapa (i), el primer disolvente disuelve al menos el 50%, preferentemente al menos el 90% o con mayor preferencia sustancialmente toda la hemicelulosa presente en la biomasa lignocelulósica;
 - 25 (d) durante la etapa (ii), el segundo disolvente precipita al menos el 50%, preferentemente al menos el 90% o con mayor preferencia sustancialmente toda la celulosa disuelta; y/o
 - (e) durante la etapa (ii), el segundo disolvente precipita al menos el 50%, preferentemente al menos el 90% o con mayor preferencia sustancialmente toda la hemicelulosa disuelta.
- 30 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que el primer disolvente de la etapa (i) comprende uno o más productos químicos seleccionados del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido acético, dióxido de azufre, cloruro de zinc, hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, cloruro de litio/*N,N*-dimetilacetamida, 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, dimetilsulfóxido/fluoruro de tetrabutilamonio trihidratado, N-óxido de *N*-metilmorfolina, monóxido de cadmio/etilendiamina (cadoxen) y agua.
- 35 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el segundo disolvente de la etapa (ii) comprende uno o más productos químicos seleccionados del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol y agua, en que se añaden preferentemente al menos dos productos químicos en la etapa (ii) de manera secuencial, seleccionados éstos del grupo que consiste en metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), t-butanol y agua.
- 40 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además:
 - 45 (iii) Suministro de un tercer disolvente y su combinación con el material de la etapa (ii), y a continuación la separación de la fase sustancialmente sólida y la lejía negra; y
 - (iv) Suministro de un cuarto disolvente y su combinación con la fase sustancialmente sólida de la etapa (iii), y a continuación la separación de la fase sólida y la lejía blanca.
- 50 7. El proceso de la reivindicación 6, que comprende además someter la lejía negra, obtenida en la etapa (iii), a la etapa (v), una operación de separación seleccionada del grupo que consiste en destilación, evaporación de una etapa (por vacío), evaporación de efecto múltiple, termocompresión y lavado Venturi.
- 55 8. El proceso de la reivindicación 7, que comprende además la recuperación de al menos un disolvente seleccionado del grupo que consiste en el primer disolvente, el segundo disolvente, el tercer disolvente y el cuarto disolvente, en que preferentemente se recupera el ácido acético o bien se recuperan el ácido polifosfórico y/o la acetona.
- 60 9. El proceso de la reivindicación 8, que comprende además el reciclado de al menos uno de los disolventes recuperados a uno o más de las etapas (i)-(iv).

- 5 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, que comprende además la etapa (vi), una operación de separación de sólidos/líquidos seleccionada del grupo que consiste en una centrifugadora, un dispositivo de filtrado, un separador electrostático, una columna de adsorción y una columna de absorción, en que preferiblemente se recupera la lignina.
- 10 11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, que comprende además someter la lejía blanca, obtenida en la etapa (iv), a la etapa (vii), una operación de separación de vapor/líquido seleccionada del grupo que consiste en destilación, evaporación de una etapa (por vacío), evaporación de efecto múltiple, termocompresión y lavado Venturi, en que preferiblemente la etapa (vii) comprende un depósito de vaporización ("flash") y/o se recuperan los azúcares de hemicelulosa.
- 15 12. El proceso de la reivindicación 11, que comprende además la recuperación de al menos un disolvente empleado en una etapa diferente, preferentemente que comprende además el reciclado de al menos uno de los disolventes recuperados a uno o más de las etapas (ii)-(iv) y/o al menos uno de los disolventes recuperados es acetona.
- 20 13. El proceso de la reivindicación 11 ó 12, que comprende además la etapa (viii), una operación de separación de sólidos/líquidos seleccionada del grupo que consiste en una centrifugadora, un dispositivo de filtrado, un separador electrostático, una columna de adsorción y una columna de absorción.
- 25 14. El proceso de la reivindicación 13, que comprende además la recuperación del primer disolvente, preferentemente que comprende además el reciclado del primer disolvente a la etapa (i).
- 30 15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en que el primer disolvente de la etapa (i) comprende ácido polifosfórico y, de forma opcional, dióxido de azufre, y/o el segundo disolvente de la etapa (ii) comprende acetona o agua.
- 35 16. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende además
 (a) transformar la celulosa que se precipita en la fase líquida de la etapa (ii) en monómeros y/u oligómeros de glucosa, en que, preferentemente, la transformación de celulosa en glucosa comprende reacciones enzimáticas o hidrólisis ácida y preferentemente que comprende además la fermentación de parte de la glucosa; o
 (b) fermentar directamente parte de la celulosa amorfa.
- 40 17. El proceso de la reivindicación 16, en que uno de los productos de la fermentación es etanol o acetona.
- 45 18. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, que comprende:
 (i) Suministro de ácido polifosfórico y su combinación con la biomasa lignocelulósica, en que el ácido polifosfórico disuelve al menos el 90% de la celulosa presente en la biomasa lignocelulósica;
 (ii) Suministro de acetona y su combinación con el material de la etapa (i), en el que al menos el 90% de la celulosa disuelta por el ácido polifosfórico en la etapa (i) se precipita en la fase líquida;
 (iii) Suministro de acetona y su combinación con el material de la etapa (ii), y a continuación la separación de la fase sustancialmente sólida y la lejía negra; y
 (iv) Suministro de agua y su combinación con la fase sustancialmente sólida de la etapa (iii), y a continuación la separación de la fase sólida y la lejía blanca.
- 50 19. El proceso de la reivindicación 18, que comprende además la separación de la lejía negra y la recuperación del ácido polifosfórico, y que, preferentemente, esta recuperación del ácido polifosfórico comprende quemar un flujo del proceso y reciclar P_2O_5 y vaporizar de nuevo a la etapa (i).
- 55 20. El proceso de la reivindicación 18 ó 19, que comprende además la recuperación de acetona de la lejía negra, de la lejía blanca o de ambas.
- 60 21. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-20, en que el rendimiento de
 (a) la glucosa es de al menos el 80%, preferentemente de al menos el 90% o con mayor preferencia de al menos el 95%;
 (b) los azúcares de hemicelulosa es de al menos el 70%, preferentemente de al menos el 80% o con mayor preferencia de al menos el 85%;
 (c) la lignina es de al menos el 50% o preferentemente de al menos el 75%; y/o
 (d) el ácido acético es de al menos el 80% o preferentemente de al menos el 90%.

22. Utilización de un sistema en el proceso de fraccionamiento de biomasa lignocelulósica de cualquiera de las reivindicaciones 1-21, en que el sistema comprende:

- 5 (a) Un medio para contener de forma separada un primer disolvente y un segundo disolvente tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes;
- (b) Un recipiente de reacción en que el primer disolvente se combina con la biomasa lignocelulósica, disolviendo este primer disolvente al menos el 90% de la celulosa presente en la biomasa;
- 10 (c) Un recipiente de precipitación en que se combina el segundo disolvente con el material del recipiente (b), y en que al menos el 90% de la celulosa disuelta por el primer disolvente en el recipiente (b) se precipita en la fase líquida; y
- (d) Un medio para la recuperación de la celulosa amorfa precipitada; que preferentemente comprende además
- (e) un medio para la recuperación del primer disolvente, el segundo disolvente o ambos, y/o
- (f) un medio para la recuperación de los azúcares de hemicelulosa, el ácido acético o la lignina.

FIGURA 1



