

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 180**

51 Int. Cl.:

**C07D 493/04** (2006.01)

**C07D 307/20** (2006.01)

**C08K 5/1535** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2010 E 10709829 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2013 EP 2408781**

54 Título: **Procedimiento para convertir polisacáridos en una sal fundida inorgánica hidratada**

30 Prioridad:

**17.03.2009 US 160769 P**

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

**16.01.2014**

73 Titular/es:

**BIOECON INTERNATIONAL HOLDING N.V.  
(100.0%)  
Kaya W.F.G. (Jombi) Mensing 14  
Curaçao, AN**

72 Inventor/es:

**MAKKEE, MICHIEL;  
MOULIJN, JACOB ADRIAAN;  
MENEGASSI DE ALMEIDA, RAFAEL y  
O'CONNOR, PAUL**

74 Agente/Representante:

**AMAT RODRIGUEZ, Pablo**

ES 2 438 180 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

Procedimiento para convertir polisacáridos en una sal fundida inorgánica hidratada.

**Antecedentes de la invención**

## 1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para convertir polisacáridos, en particular material de biomasa lignocelulósica, en una sal fundida inorgánica hidratada para obtener productos químicos de plataforma. La invención se refiere además a productos de conversión de polisacáridos que son poco solubles en la sal fundida inorgánica hidratada, y son adecuados para su uso como aditivos para combustible y/o sustitutos de combustible.

## 2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 En vista de las preocupaciones medioambientales, hay una necesidad de productos químicos de plataforma a partir de recursos renovables. El término productos químicos de plataforma se usa para describir productos químicos que son materiales de partida versátiles para preparar productos químicos de especialidad, e incluyen sorbitol (o glucitol, alcohol de azúcar de glucosa), xilitol/arabinitol (alcoholes de azúcar de xilosa y arabinosa) e isosorbida (dianhidro-D-glucitol) y azúcares anhidros [1].

- 15 Se considera una barrera técnica obtener la producción de azúcares (di)anhidros mediante deshidratación selectiva de polioles, sin reacciones secundarias. Para producir tales productos de deshidratación de polioles es necesario producir azúcares, y posteriormente hidrogenar tales azúcares para dar polioles. Se conocen en la técnica varios modos para producir azúcares a partir de material lignocelulósico, y se conocen en la técnica varios modos para producir polioles a partir de azúcar. Un método conocido para producir azúcares a partir de material celulósico es mediante hidrólisis ácida.

- 20 Las patentes US 647.805 y US 607.091 describen tales procedimientos de hidrólisis, siendo la primera una hidrólisis ácida concentrada y la segunda una hidrólisis ácida diluida. Por un lado, los procedimientos de hidrólisis ácida diluida tienen un bajo rendimiento, pero no necesitan mucho procesamiento adicional (eliminación del ácido) para separar y usar la glucosa formada. Por otro lado, los procedimientos con ácidos concentrados tienen rendimientos más altos pero presentan dificultades en la recuperación del azúcar / separación del ácido. Los expertos en la técnica conocen procedimientos para la eliminación y neutralización del ácido, la concentración del jarabe y la precipitación de azúcares.

- 25 El hecho de que determinados compuestos puedan disolver la celulosa se usa en la técnica para derivatizar celulosa para dar otros productos químicos. Heinze y colaboradores [2], [3] proporcionan una visión general de la tecnología de disolución de celulosa para la derivatización.

- 30 Polisacáridos, tales como celulosa, lignina y almidón se disuelven fácilmente en determinados haluros metálicos concentrados, como haluros de zinc ([4] y el documento US 257.607). De manera similar, se desarrollaron procedimientos para proporcionar un rendimiento más rápido, superior para la hidrólisis de celulosa para dar glucosa, basándose en el concepto de disolución de la celulosa e hidrólisis de celulosa adicional para dar glucosa en medios homogéneos.

- 35 Se usaron disoluciones concentradas de cloruro de calcio (del 5 al 55% en peso) con una pequeña cantidad de HCl (desde el 0,01% hasta el 2% en peso) para hidrolizar celulosa para dar monosacáridos, patente estadounidense 4.018.620. Se separó parcialmente el cloruro de calcio de la disolución restante mediante cristalización, pero era necesaria una eliminación adicional de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$ . Se cree que el efecto de hinchamiento de la sal potencia la hidrólisis.

- 40 La patente estadounidense 4.452.640 da a conocer un procedimiento para disolver e hidrolizar cuantitativamente celulosa para dar glucosa sin formación de productos de degradación, usando disoluciones de  $\text{ZnCl}_2$ . Se efectuó la disolución con disoluciones salinas, prefiriéndose del 60 al 80% en peso de  $\text{ZnCl}_2$ , con un tiempo de contacto suficientemente grande y temperaturas de 70 a 180°C, preferiblemente de 100 a 145°C. Tras la disolución, se reivindicó que era necesaria adicionalmente una reducción de la concentración de  $\text{ZnCl}_2$  (del 40 al 50% en peso) antes de la hidrólisis, para evitar la degradación de la glucosa, y posteriormente se añadió HCl o un ácido diluido similar para efectuar la hidrólisis (hasta pH < 2).

- 45 Una última publicación del mismo grupo mostró resultados sin la etapa de reducción de la concentración de sal [5]: se realizaron experimentos con medios de disolución que comprendían el 67% en peso de  $\text{ZnCl}_2$  a temperaturas de 50 a 100°C y 2 horas de tiempo. Se mostró que era necesario ácido adicional para efectuar la hidrólisis, siendo 0,5 mol/l de disolución la óptima, con baja conversión a concentraciones inferiores y bajo rendimiento a concentraciones superiores.

Una temperatura razonable era 70°C, siendo la hidrólisis incompleta a temperaturas inferiores, y conversión adicional de glucosa en otros productos a 100°C. Las razones experimentales de  $\text{ZnCl}_2$  con respecto a celulosa eran

- de desde 1,5 hasta 18. Cuanto más alta era la razón de  $ZnCl_2$ /celulosa más alto era el rendimiento de glucosa. Al contrario de las enseñanzas anteriores (documento US 4.452.640), la presencia de  $ZnCl_2$  redujo la degradación de la glucosa, en comparación con una disolución acuosa del mismo contenido en HCl. Se preferían disoluciones salinas concentradas, ya que las disoluciones con un contenido en agua aumentado no podían disolver la celulosa, afectando así a la velocidad de hidrólisis.
- 5 La solicitud de patente europea EP 0 091 221 A enseña la hidrólisis de celulosa o almidón en medios de solubilización que comprenden agua, un ácido inorgánico y haluro de aluminio hidratado, conteniendo opcionalmente un haluro metálico adicional, con rendimientos cercanos al 100%. Tiempos de hidrólisis más largos de lo necesario conducen a un rendimiento inferior de glucosa debido a degradación.
- 10 Ragg y Fields de Imperial Chemical Industries (ICI) enseñan un procedimiento para la hidrólisis de residuo lignocelulósico usando haluros metálicos y ácido clorhídrico como catalizadores [6].
- Se sometieron a prueba varias sales para efectuar la hidrólisis, se consideró que las disoluciones de LiCl y  $CaCl_2$  eran las más eficaces, siendo  $ZnCl_2$ ,  $MgCl_2$  y  $CaCl_2$  algo menos eficaces, y siendo  $FeCl_3$ ,  $SnCl_4$ , NaCl, KCl,  $MnCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $CoCl_2$  y  $CdCl_2$  las menos eficaces. Condiciones típicas eran 60-90°C, del 15 al 25% en peso de sustrato de celulosa, en un medio de disolución que contenía el 5-40% en peso de  $CaCl_2$  y el 25-40% en peso de HCl, presión de 4-7 bares para mantener una fase líquida, y tiempos de reacción de 10 a 20 minutos, produciendo más del 85% en peso de glucosa.
- 15 Otra ventaja de las sales es la ruptura del azeótropo formado por HCl y agua en medios de reacción con más del 15% en peso de  $CaCl_2$ , haciendo más fácil separar el HCl de la disolución, lo que puede realizarse con un evaporador sencillo.
- 20 La glucosa, el producto deseado de procedimientos de hidrólisis de celulosa, necesita separarse adicionalmente de los medios salinos concentrados en tales procedimientos. Además de la precipitación de parte de la sal (disoluciones concentradas de  $CaCl_2$ , documento US 4.018.620), se consideraron métodos cromatográficos y de intercambio iónico (documento US 4.452.640 y [5]) o incluso electrodiálisis [6].
- 25 En todos estos procedimientos de separación, la sal, el principal compuesto de la disolución, debe eliminarse, lo que aumenta el coste de la separación. Otros procedimientos de separación habituales tales como vaporización no pueden usarse ya que la glucosa se degrada a temperaturas superiores. La extracción no es una opción, ya que tanto la sal como la glucosa son solubles en agua.
- 30 Un producto deseado de la glucosa es el sorbitol, un producto de hidrogenación de glucosa. Un producto deseado adicional del sorbitol es el sorbitol dianhidro, o isosorbida, que es un producto de deshidratación doble de sorbitol.
- Revisiones de Flèche [7] y Stoss [8] presentan los usos, propiedades y química de la isosorbida, cuyas descripciones se incorporan en el presente documento como referencia.
- 35 Los métodos para producir isosorbida implican la deshidratación del sorbitol (D-glucitol) en disoluciones ácidas. La protonación debida a la presencia de ácido se produce preferentemente en el grupo hidroxilo del glucitol primario. La primera etapa de deshidratación interna conduce a 1-4-anhidro-D-glucitol. La deshidratación también puede tener lugar en las posiciones 3 y 6, conduciendo al isómero 3,6-anhidro [9]. La deshidratación adicional de ambos isómeros conduce a 1,4-3,6-dianhidro-D-glucitol, o isosorbida. Otra posible primera deshidratación se produce en las posiciones 1,5 y 2,5. En estas posiciones, no se observa ninguna segunda deshidratación intramolecular, produciendo el derivado de monoanhídrido. Otro problema que produce complicaciones es la posibilidad de eliminación intramolecular de agua entre dos moléculas, lo que conduce a unidades oligoméricas o poliméricas moleculares superiores.
- 40 Las enseñanzas de la mayoría de las patentes de la técnica anterior tratan de intentos de aumentar la selectividad impidiendo la formación de unidades poliméricas y trabajando en condiciones en las que los productos de deshidratación 1,5 y 2,5 están menos favorecidos.
- 45 Los catalizadores ácidos usados principalmente en la deshidratación de sorbitol son  $H_2SO_4$ , ácido fosfórico, HCl y otros ácidos tales como ácido p-toluenosulfónico, metanosulfónico. Pueden usarse catalizadores sólidos tales como resinas de intercambio iónico ácidas, zeolitas, y zircona sulfatada.
- Según el estado de la técnica de deshidratación usando catalizadores ácidos, las condiciones de deshidratación deben ser tan anhidras como sea posible. Para lograr esto, se efectúa deshidratación a vacío (documento WO 00/14081), o con un flujo de gas inerte para efectuar la eliminación de agua (por ejemplo, usando nitrógeno, tal como enseñan las patentes estadounidenses 6.407.266 y 6.689.892). Los límites de temperatura son 170°C en presencia de ácido, por encima de eso son de esperar carbonización y alquitranado significativos, tal como enseña el documento US 6.831.181.
- 50 Es posible separar la isosorbida de la masa de reacción usando vacío, puesto que tiene una presión de vapor de 2 mm Hg a 140°C-145°C y la presión de vapor de anhidroglucitol es de apenas 0,04 mm Hg a la misma temperatura.
- 55

Se conocen en la bibliografía esquemas de procedimiento que implican separación y reacción usando catalizadores ácidos. La patente estadounidense 6.831.181 enseña un procedimiento de este tipo.

5 Además de los 1,5 y 2,5 monoanhidrohexitoles, la formación de anhídridos oligoméricos y poliméricos es un problema, así, se han sugerido esquemas de procedimiento por los cuales se añade agua tras la reacción, para precipitar los polímeros (pero no dímeros o monoanhídridos). En un procedimiento continuo de ese tipo, es necesaria una purga para la eliminación de los 1,5 y 2,5 monoanhidrohexitoles no reactivos. Tales procedimientos de recirculación, precipitación y purga se enseñan por las patentes estadounidenses 6.831.181 y 6.864.378. Además, para inhibir de manera adicional la formación de 2,5 monoanhidrohexitoles, se enseña por la solicitud de patente estadounidense 20070173651 realizar la reacción en medios ácidos en 2 etapas de temperatura, una primera etapa inferior a 120°C, y una segunda etapa superior a 120°C. Además, según la solicitud estadounidense 20070173652, sería interesante eliminar el agua del poliol antes de la primera deshidratación, y después de la primera deshidratación, y preferiblemente durante la primera deshidratación.

10 Cuando se usan catalizadores sólidos, tales como resinas ácidas, para efectuar la deshidratación, la desactivación del catalizador es un problema adicional. El documento US 20070173653 enseña el lavado periódico del catalizador con determinados disolventes próticos o apróticos para garantizar una vida más larga del catalizador.

La bibliografía también enseña procedimientos para impedir la formación de polímeros y oligómeros de degradación que implican hidrogenación en condiciones de deshidratación, como en la patente estadounidense 6.013.812 y la solicitud de patente estadounidense 20070173654.

20 La solicitud de patente estadounidense 20070173654 enseña el uso de un catalizador de hidrogenación durante la deshidratación de un alcohol de azúcar (preferiblemente anhidro), en presencia de un catalizador ácido. El catalizador de hidrogenación contiene un metal seleccionado de Pd, Pt, Ni, Co, Ru, Re, Rh, Ir y Fe, y un soporte, que es preferiblemente carbono, o alternativamente óxido de zircona, titania, niobia, sílice u óxido de estaño. También es posible emplear catalizadores bifuncionales, combinando funciones de hidrogenación y ácidas. La presión es inferior a 35 bares, preferiblemente menor de 20 bares o incluso menor de 10 bares, e intervalos de temperaturas preferidos de desde 110°C hasta aproximadamente 170°C. La misma patente enseña la posibilidad de usar flujo de hidrógeno en el modo contracorriente, como modo de efectuar la eliminación de agua adicional.

25 La patente estadounidense 6.013.812 enseña el uso de catalizadores ácidos y de hidrogenación en una atmósfera de hidrógeno para efectuar la deshidratación de polioles. Sin reivindicar un catalizador particular, los autores usaron Pd/C y Ru/C y ácidos adicionales en los ejemplos. En presencia de un catalizador, se formaron menos del 1% en peso de polímeros, pero cantidades significativas de polioles de bajo peso molecular, productos de hidrogenólisis catalizada por metal. Sin catalizadores ácidos hay conversión insuficiente de D-sorbitol. También se sometieron a prueba Cu Raney, Co/Cu/Mn, Ni Raney y Cr-Ni en ausencia de ácido, y a pesar de una alta conversión (hidrogenólisis) la formación de isosorbida era inferior al 2% en peso.

30 MONTASSIER *et al* [10], [11], [12] enseñan el uso de catalizadores de cobre bimetálicos o Cu/C para efectuar la deshidratación de D-glucitol y otros polioles en condiciones de hidrogenación, sin ácidos añadidos. Aparentemente, los compuestos de cobre iónicos formados durante la reacción en la superficie del catalizador son significativamente electrófilos y pueden interaccionar fuertemente con los grupos hidroxilo del poliol, debilitando el enlace C-O, y catalizando de ese modo la formación de los productos de deshidratación interna cíclicos. Los catalizadores a base de cobre bimetálicos, tales como Cu/Ru, también son activos, ya que la presencia de Ru potencia la polaridad de Cu. Desafortunadamente, la estabilidad de tales catalizadores es extremadamente baja (horas), debido a la lixiviación de compuestos de cobre. También se forman subproductos de la hidrogenólisis. La estabilidad del catalizador podría potenciarse en algún grado por la adición de NaCl.

35 La patente estadounidense 4.313.884 enseña que los iones metálicos con una razón de carga con respecto a radio iónico de desde aproximadamente 2,0 hasta aproximadamente 3,2 catalizan la deshidratación de hexitoles, a una temperatura de desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 300°C, preferiblemente desde 150 hasta 250°C. Una hexosa, tal como D-glucosa, puede convertirse directamente en anhídridos hexitoles mediante la hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación en el que se ha añadido la sal de metal apropiada. La razón de ion metálico con respecto a poliol es de desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 0,1. Las sales reivindicadas son aquellas con iones seleccionados del grupo que consiste en magnesio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, actinio, torio, protactinio, uranio, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, yterbio y lutecio. En los ejemplos la deshidratación de D-glucitol se efectúa en una disolución acuosa al 33% en peso que contiene un cloruro metálico a una razón en moles de 0,05 con respecto a D-glucitol, junto con un catalizador de hidrogenación de níquel, sin ácido adicional, produciendo productos de hidrogenólisis (1,2-propilenglicol, etilenglicol, glicerina y manitol) y monoanhidro y dianhidro-D-glucitol.

40 DUCLOS *et al*. [13] enseñan que el calentamiento de D-glucitol en cloruro de piridina anhidra (líquido iónico) a de 120 a 160°C durante varias horas (por encima de 4 h) conduce a 1,4-anhidro-D-glucitol y, en un menor grado, 1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol. Sorprendentemente, los autores no observaron 1,5 o 2,5 anhidro-D-glucitoles.

Las publicaciones de la técnica anterior consideran en su mayoría el uso de D-glucitol anhidro como materia prima, o prefieren la eliminación del agua presente antes de la deshidratación y también durante la deshidratación, de modo que hay varias etapas previas para preparar la materia prima para la deshidratación y la producción adicional de glucitol a partir de glucosa, y la producción de glucosa a partir de celulosa o almidón u otros medios adecuados.

- 5 En ninguna de las publicaciones se formó producto sin subproductos, tales como productos de polimerización, 2,5-anhidro-D-glucitoles, productos de hidrogenólisis, o con conversión completa en el producto de isosorbida deseado.

De ese modo hay una necesidad de un procedimiento que pueda producir isosorbida con rendimiento potenciado y con formación reducida de subproductos.

- 10 Hay una necesidad adicional de un procedimiento que convierta isosorbida y azúcares dianhidros similares en compuestos que sean poco solubles en sales fundidas inorgánicas hidratadas.

Además, hay una necesidad de procedimientos para convertir celulosa en glucosa y derivados adicionales, preferentemente un producto químico de plataforma, con conversión potenciada, tal como los obtenidos en la hidrólisis de celulosa en medios homogéneos.

- 15 Desafortunadamente, la separación de glucosa de los agentes de disolución es difícil en la hidrólisis en medios homogéneos. Un objeto de la presente invención es solucionar o mitigar los problemas anteriores.

### Breve resumen de la invención

- 20 Se da a conocer un procedimiento para la conversión de polisacáridos en polioles anhidros con formación minimizada de subproductos, que comprende poner en contacto el material con una sal fundida inorgánica hidratada, en una razón de sal fundida hidratada con respecto a material lignocelulósico de 1 a 50 p/p, y someter la mezcla a las etapas secuenciales de:

a) Hidrólisis: poner en contacto el polisacárido con una composición de sal fundida hidratada y un ácido soluble inorgánico; siendo las condiciones resultantes molalidad de ácido de la mezcla de desde 0,1 hasta 2,0 molal, temperatura de desde 50 hasta 150°C y LHSV de desde 0,2 hasta 2 h<sup>-1</sup>.

- 25 b) Hidrogenación: poner en contacto la mezcla de azúcares y composición de sal fundida hidratada obtenida en la etapa a) con un catalizador de hidrogenación e hidrógeno hasta la conversión completa de azúcares en polioles; siendo las condiciones temperatura de desde 60°C hasta 160°C y presión de 1,0 a 20 MPa y LHSV de desde 0,05 hasta 10 h<sup>-1</sup>.

- 30 c) Deshidratación: aumentar la temperatura de la mezcla de polioles y composición de sal fundida inorgánica hidratada para efectuar la deshidratación completa de polioles para dar productos de deshidratación; siendo las condiciones presión de 0,1 a 10 MPa, temperatura de desde 160 hasta 320°C y LHSV de desde 0,1 hasta 10 h<sup>-1</sup> y derivatización tal como se especifica en la reivindicación 1.

d) Recuperación: separar los productos de deshidratación de polioles anhidros y el agua en exceso de la composición de sal fundida inorgánica hidratada, dirigiéndose la sal fundida inorgánica hidratada tras la etapa d) de recuperación a la etapa a).

- 35 Dichas composiciones de sal fundida hidratada son, por ejemplo, sales fundidas hidratadas que comprenden al menos haluros de Zn, Ca o Li, o mezclas de los mismos, con un contenido del 40 al 80% en peso de sal en dicha composición.

- 40 En una realización preferida, se añade una sal de metal de transición adicional a la disolución de sal fundida hidratada. La razón molar de sal adicional con respecto a poliol, antes de la etapa c) es de desde 0,01 hasta 5. Las sales de metales de transición adicionales preferidas son las sales de cobre o níquel, preferiblemente NiCl<sub>2</sub> o CuCl<sub>2</sub>.

Preferiblemente, al menos el 50% del ácido soluble inorgánico se elimina tras la hidrólisis, antes de la hidrogenación.

- 45 En una realización preferida la materia prima del procedimiento es un material lignocelulósico que contiene celulosa, hemicelulosa y lignina, eliminándose la hemicelulosa antes de la etapa a) mediante cualquiera de los medios conocidos en la técnica (tal como extracción con agua caliente), mediante lo cual se separa la lignina tras la etapa a) de hidrólisis, siendo el producto principal 1,4:3,6 dianhidro-D-glucitol (isosorbida).

En una realización particularmente preferida, la materia prima comprende sacarosa, tal como sacarosa sin procesar de una refinería de azúcar; residuo de remolacha azucarera o caña de azúcar que contiene azúcar residual; y biomasa de remolacha azucarera o caña de azúcar completa.

- 50 En otra realización preferida, la materia prima del procedimiento es un material lignocelulósico que contiene celulosa, hemicelulosa y lignina, en el que la lignina se separa tras la primera etapa a) de hidrólisis, y siendo los productos los productos de la deshidratación de polioles C5 y C6.

En otra realización preferida, la materia prima del procedimiento es celulosa, y el producto principal es 1,4:3,6 dianhidro-D-glucitol.

En una realización preferida, la etapa de hidrólisis se realiza en ausencia de un ácido mineral.

5 En otra realización preferida, la etapa de deshidratación se realiza en un medio de sal fundida que contiene sustancialmente un catión inorgánico.

En otra realización preferida, los azúcares dianhidros se convierten en el medio de sal fundida inorgánica en compuestos que son menos solubles en el medio de sal fundida inorgánica, y como resultado pueden separarse fácilmente del medio. Ejemplos de tales reacciones de conversión adicionales son esterificación y eterificación. Los productos resultantes son adecuados como aditivos para combustible y/o sustitutos de combustible.

10 Una ventaja importante del uso de un medio de sal fundida inorgánica hidratada es el hecho de que la materia prima puede contener cantidades significativas de agua. Por el contrario, los líquidos iónicos orgánicos requieren la ausencia sustancial de agua, lo que los hace inadecuados para materias primas no refinadas, tales como productos agrícolas y materiales de desecho agrícolas, que generalmente contienen cantidades significativas de agua.

15 La reacción para la isosorbida implica la generación de agua. Las sales fundidas inorgánicas hidratadas mantienen sus propiedades de disolvente ya que se produce agua en la reacción, mientras que los líquidos iónicos orgánicos generalmente pierden sus propiedades de disolvente ya que se genera agua en la reacción.

### Breve descripción de los dibujos

20 La figura 1 es un esquema de una realización preferida del procedimiento que comprende las etapas combinadas de disolución e hidrólisis de celulosa, hidrogenación de glucosa para dar sorbitol y deshidratación para dar isosorbida en medio de sal fundida hidratada.

La figura 2 es un gráfico que ilustra el efecto del aumento de la concentración salina en los medios de sal fundida hidratada de  $ZnCl_2$  sobre la hidrólisis de celulosa, según el ejemplo 2.

La figura 3 es un gráfico que ilustra el efecto del tiempo sobre la hidrólisis de celulosa en medios de sal fundida hidratada con un 70% en peso de  $ZnCl_2$ , según el ejemplo 3.

25 La figura 4 es un gráfico que ilustra el efecto del ácido clorhídrico sobre la hidrólisis de celulosa para dar glucosa, según el ejemplo 5, y sobre la hidrogenación de glucosa para dar sorbitol, según el ejemplo 6

La figura 5 es un gráfico que ilustra el efecto del aumento de la concentración salina en los medios de sal fundida hidratada de  $ZnCl_2$  sobre la hidrogenación de glucosa para dar sorbitol, según el ejemplo 6.

30 La figura 6 es un gráfico que ilustra el efecto del tiempo de reacción sobre la deshidratación de sorbitol en los medios de sal fundida hidratada de  $ZnCl_2$  en presencia de cloruro de cobre, según el ejemplo 11.

La figura 7 es un gráfico que ilustra el efecto de diferentes concentraciones de sal adicional ( $CuCl_2$ ) sobre la deshidratación de sorbitol en los medios de sal fundida hidratada de  $ZnCl_2$ , según el ejemplo 12.

### Descripción de realizaciones ilustrativas

35 La presente invención se refiere a un procedimiento para la conversión de polisacáridos, tales como componentes de material lignocelulósico, en azúcares, luego polioles y finalmente en determinados productos de deshidratación, efectuándose las etapas de conversión en un medio de sal fundida inorgánica hidratada.

40 Más específicamente, la invención se refiere a la conversión de celulosa y almidón en sorbitol y posteriormente en productos de deshidratación. Además de la celulosa, la hemicelulosa también es una posible materia prima. La celulosa y el almidón son polímeros de unidades de glucosa, unidos respectivamente por enlaces  $\beta$  glucosídicos y enlaces  $\alpha$ . Las hemicelulosas son polímeros de azúcares C6, incluyendo glucosa, manosa, galactosa y ramnosa, y azúcares C5 tales como xilosa y arabinosa.

45 Una materia prima particularmente deseable para el procedimiento de la invención es material de biomasa que contiene azúcar. Los ejemplos incluyen sacarosa, tal como sacarosa sin procesar de una refinería de azúcar; residuo de remolacha azucarera o caña de azúcar que contiene azúcar residual; y material de biomasa de remolacha azucarera o caña de azúcar completa.

En una realización, las hemicelulosas se eliminan previamente del material lignocelulósico, ya que la separación de la fracción de hemicelulosa de la biomasa se efectúa fácilmente con tratamiento con agua caliente o hidrólisis ácida diluida en fase acuosa. Las hemicelulosas pueden fermentarse adicionalmente para producir etanol.

50 En otra realización, la hemicelulosa que puede estar presente en la materia prima se deja en el medio de sal fundida inorgánica tras la disolución de la materia prima. Entonces se somete la hemicelulosa a las reacciones de

conversión del procedimiento de la invención. En esta realización se forma una mezcla de azúcares (di)anhídros C6 y C5. Tras la derivación, tal como esterificación o eterificación, se obtiene una mezcla de productos que se separa fácilmente del medio de sal fundida inorgánica hidratada, y puede usarse como, por ejemplo, un sustituto de combustible o un aditivo para combustible.

- 5 Los ejemplos de materiales lignocelulósicos adecuados incluyen pasta de madera, bagazo (en particular bagazo de caña de azúcar), serrín, linter de algodón, forraje, maíz, paja, pastos, papel, residuos forestales, pulpa de remolacha azucarera, residuos de la agricultura, algas, entre otros. En general, cualquier materia prima que tenga al menos el 20% en peso, preferiblemente el 40% en peso de celulosa es adecuada.

- 10 Preferiblemente, se trata previamente el material lignocelulósico para garantizar un buen contacto con los medios de sal fundida hidratada. El tratamiento previo puede incluir fragmentación efectuada por corte, trituración, molienda y/o raspado. Preferiblemente, se usan trituradores seguidos por molinos. En una de las realizaciones preferidas, la fragmentación del material de biomasa lignocelulósica se efectúa en la primera etapa, antes del contacto con el medio de sal fundida hidratada. En otra realización preferida, la fragmentación se efectúa durante el contacto con el medio de sal fundida hidratada.

- 15 Según la invención, el contenido en agua de la mezcla de los medios de sal fundida inorgánica hidratada y el material de biomasa lignocelulósica da como resultado un contenido en agua total en la mezcla tal que el material de celulosa es soluble en los medios de sal fundida inorgánica hidratada. Por tanto, puede ser necesario alimentar un medio de sal fundida inorgánica hidratada con menos agua en el caso de que el material lignocelulósico tenga un contenido en agua significativo. En otra realización preferida, el contenido en agua del material lignocelulósico se reduce antes del contacto con los medios de sal hidratada.

- 20 Un medio de sal fundida inorgánica hidratada preferido tiene al menos el 40% en peso de  $ZnCl_2$ , más preferiblemente el 60% en peso de  $ZnCl_2$ , antes de la adición de polisacárido. El contenido en sal preferido en el medio de sal hidratada está dentro del intervalo del 60 al 85% en peso, sin considerar el contenido en biomasa. El contenido en sal puede aumentarse para compensar el material lignocelulósico sin secar con alto contenido en agua.
- 25 No se prefiere un contenido en sal superior al 85% en peso en los medios de  $ZnCl_2$ , ya que el contenido en sal puede superar la concentración de saturación, lo que conduce a precipitación de  $ZnCl_2$  a partir de los medios salinos.

Aunque un 70% en peso de  $ZnCl_2$  es la sal fundida inorgánica hidratada preferida, pueden usarse otras sales fundidas inorgánicas hidratadas, solas o en combinación con  $ZnCl_2$ , tales como otros haluros de zinc (bromuro, yoduro) o haluros de otros metales que se sabe que disuelven o hinchan la celulosa, tales como  $CaCl_2$  y  $LiCl$ .

- 30 Al menos una sal de metal de transición puede estar presente en la sal fundida inorgánica hidratada para potenciar la deshidratación en la etapa de deshidratación del alcohol de azúcar. Sales de metales preferidas son haluros de metales de transición, preferiblemente cloruros. Sales de metales de transición útiles son los cloruros de los grupos de Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V y Ti. Sales de metales adicionales preferidas son  $CuCl_2$  y  $NiCl_2$ .

- 35 En una realización alternativa, la etapa de deshidratación se lleva a cabo en ausencia sustancial de una sal de metal de transición. Por ejemplo, la etapa de deshidratación puede llevarse a cabo en un medio de sal fundida inorgánica que contiene sustancialmente un catión inorgánico.

La razón de medios de sal fundida inorgánica hidratada con respecto a polisacárido o biomasa es preferiblemente de desde 1 hasta 50 p/p, más preferiblemente desde 5 hasta 20 p/p.

- 40 La temperatura de la sal fundida inorgánica hidratada antes del contacto con el material lignocelulósico puede ser superior a la temperatura deseada en la etapa de hidrólisis. O la mezcla de biomasa lignocelulósica y sal fundida inorgánica hidratada puede calentarse tras el mezclado. Pueden utilizarse medios de transferencia de calor conocidos en la técnica para obtener las condiciones requeridas para los varios modos de la presente invención. La temperatura deseada es la óptima para la hidrólisis. En la etapa de hidrólisis, se desea la adición de un ácido mineral, tal como se muestra en los siguientes ejemplos. Puede usarse cualquiera de varios ácidos minerales, tales como ácido clorhídrico, fluorhídrico, sulfúrico, fosfórico, y similares. El ácido clorhídrico es el ácido preferido, ya que puede eliminarse fácilmente de los medios de sal fundida hidratada mediante destilación ultrarrápida o arrastre con nitrógeno, u otros medios adecuados conocidos en la técnica.

- 45 Preferiblemente, la molalidad del ácido (ácido en moles por 1000 g de mezcla de sal fundida inorgánica hidratada y ácido) es superior a 0,2 molal e inferior a 2 molal, más preferiblemente de desde 0,4 hasta 0,8 molal. Concentraciones de ácido superiores a 2 molal pueden promover degradación de la glucosa en compuestos no deseados.

En una realización alternativa la reacción de hidrólisis se lleva a cabo en ausencia sustancial de un ácido mineral. La ventaja de esta realización es que no es necesaria la eliminación posterior del ácido mineral. En esta realización la reacción de hidrólisis requiere una temperatura de reacción de 85°C o superior.

- 55 La temperatura de hidrólisis es tal que se obtiene una alta tasa de hidrólisis, pero una baja degradación de la glucosa en compuestos no deseados. En la práctica, las temperaturas preferidas son superiores a 70°C (85°C si el

5 catalizador de ácido no está presente), e inferiores a 150°C, más preferiblemente superiores a 90°C e inferiores a 120°C. Para garantizar la temperatura deseada en la etapa de hidrólisis, pueden añadirse gases añadidos, preferiblemente gases libres de oxígeno, al sistema de reacción como medios de transferencia de calor. El tiempo de hidrólisis, o tiempo de residencia en el aparato en el que se ponen en contacto el material lignocelulósico y la sal fundida hidratada y el ácido mineral, es tal que se obtiene la hidrólisis completa de los polisacáridos, tales como celulosa y hemicelulosa, si está presente. En la práctica, el tiempo de residencia debe ser de desde 10 hasta 180 minutos, preferiblemente desde 30 hasta 60 minutos.

10 Los equipos para efectuar la hidrólisis pueden ser reactores discontinuos, reactores de tanque agitado continuo (CSTR) o una secuencia de 2 o más CSTR, reactores tubulares continuos, reactores de lecho fluidizado (partículas de biomasa suspendidas cuya celulosa está disolviéndose), reactores de tornillo, reactores rotatorios con o sin molino de bolas o cualquier medio adecuado de puesta en contacto de las fases. En el caso de reactores discontinuos, pueden usarse varios reactores paralelos, de modo que las etapas de procedimiento de fase homogénea posteriores pueden mantenerse continuas. La secuencia de procedimiento completa también puede realizarse de manera discontinua, pero se prefiere el procedimiento continuo. El experto en la técnica conoce bien las ventajas de un procedimiento continuo con respecto a un procedimiento discontinuo.

20 La disolución e hidrólisis convierten el material de polisacárido hidrolizable (celulosa y/o hemicelulosa o almidón) en monosacáridos C6 (y C5) (azúcares de hexitoles y pentitoles). Tras la etapa de hidrólisis la lignina puede separarse completamente de la sal fundida inorgánica hidratada y la disolución de azúcar. Medios adecuados para separar la lignina insoluble de la sal fundida hidratada y la disolución de azúcar son filtración, centrifugación, decantación, uso de hidrociclones, sedimentación, flotación de gas, adición de una fase orgánica con la que la lignina formaría preferiblemente una superficie de contacto, o una combinación de estos métodos. Un método preferido es la centrifugación o el uso de hidrociclones, con y filtración adicional para evitar que se envíe cualquier sólido a la hidrogenación catalítica adicional. Preferiblemente, la lignina se lava adicionalmente para eliminar la sal todavía presente en la torta sólida, antes de su uso adicional.

25 La lignina puede usarse como una fuente de calor para el procedimiento, y como un modo de producción de hidrógeno que va a usarse en etapas de procedimiento posteriores. Puede generarse hidrógeno mediante cualquier procedimiento adecuado conocido en la técnica, tal como pirólisis de lignina, reformación de vapor o electrólisis de agua a partir de electricidad producida quemando la lignina.

30 En una realización preferida del procedimiento de la invención, se elimina el ácido (si está presente) antes de la hidrogenación. Tal como se ilustra en los ejemplos, los ácidos tienen un efecto inhibitorio sobre la hidrogenación de la glucosa para dar sorbitol. En procedimientos de hidrólisis de la técnica anterior, la separación de ácidos volátiles tales como ácido clorhídrico es difícil, ya que forma un azeótropo con agua. Afortunadamente, el azeótropo se rompe en disoluciones de sal fundida inorgánica hidratada, tales como la disolución concentrada de  $ZnCl_2$  preferida en el procedimiento de la presente invención, como resultado de lo cual puede separarse fácilmente el ácido clorhídrico mediante evaporación instantánea, destilación, arrastre en contracorriente o simultáneo.

35 La hidrólisis se lleva a cabo a una temperatura suficiente para proporcionar una fugacidad de fase gaseosa significativa del ácido clorhídrico. Pueden eliminarse otros ácidos no volátiles tales como ácido fosfórico o sulfúrico mediante tratamiento químico, formando preferiblemente compuestos insolubles.

40 Debido al coste de consumo químico adicional de ácidos no volátiles, el ácido clorhídrico volátil es el ácido preferido para su uso en el presente documento. Puede eliminarse el ácido clorhídrico en la misma etapa que la eliminación de la lignina, por ejemplo si se usa flotación para la eliminación de la lignina (con nitrógeno o aire, preferiblemente nitrógeno, actuando como gas de arrastre y agente de flotación).

45 También puede eliminarse el ácido clorhídrico en la misma etapa que la hidrogenación, por ejemplo efectuando una hidrogenación en contracorriente, en la que se alimenta hidrógeno en la parte inferior del reactor y la mezcla de ácido clorhídrico, glucosa y sal fundida hidratada se alimenta previamente en la región de lecho del catalizador, en este caso también puede existir una región de contacto de masa previo con dispositivos de contacto de masa adecuados. Se elimina el ácido clorhídrico junto con hidrógeno en la parte superior del reactor. La mezcla de hidrógeno/ácido clorhídrico puede burbujearse a través de agua para la eliminación del ácido clorhídrico. Dispositivos de contacto en contracorriente adecuados aguas arriba de la zona de reacción pueden ser platos de campana de burbujeo, anillos de Raschig, paquetes estructurados o una combinación de estructuras de contacto y reacción, tales como monolitos con aletas internas (IFM).

50 La temperatura de hidrogenación es tal que se obtiene una alta tasa de hidrogenación pero una baja degradación de glucosa en compuestos no deseados. En la práctica, las temperaturas preferidas son superiores a 70°C e inferiores a 150°C, más preferiblemente superiores a 90°C e inferiores a 120°C. En la práctica se prefiere trabajar con presiones superiores a 10 bares, preferiblemente superiores a 30 bares, más preferiblemente superiores a 50 bares, y temperaturas inferiores a 120°C. Presiones superiores a 200 bares no son ventajosas económicamente.

55 La hidrogenación puede llevarse a cabo a una LHSV de 0,05 a  $5\text{ h}^{-1}$  y un exceso molar de hidrógeno con respecto a los azúcares (monosacáridos) que se reduce de al menos 2, preferiblemente al menos 3 veces.

La reacción se efectúa poniendo en contacto la sal fundida hidratada y la disolución de azúcar con un catalizador. Un medio preferido para el contacto es un catalizador de lecho fijo. Modos alternativos de contacto son reactores en suspensión, lecho expandido, lechos móviles, que pueden hacer más fácil reponer el catalizador (y la actividad) de manera continua o intermitente. El reactor preferido es un reactor de lecho de filtración (o lecho inundado), ya que la alta retención del catalizador y las condiciones empleadas no dan como resultado una desactivación significativa del catalizador.

Alternativamente, cuando la desactivación del catalizador es significativa, pueden usarse reactores paralelos, o puede cambiarse o regenerarse el catalizador según sea necesario. También pueden emplearse modos de eliminación del calor en la reacción conocida en la técnica. En la práctica, la sal fundida inorgánica hidratada puede adsorber una parte significativa del calor liberado durante la hidrogenación de la glucosa, cuando se usan las razones de sal fundida inorgánica hidratada con respecto a biomasa de la invención. También pueden emplearse procedimientos adicionales, tales como recirculación de producto, alta razón de gas/alimentación para minimizar el aumento de calor debido a la hidrogenación de la glucosa.

Catalizadores de hidrogenación adecuados son los catalizadores bien conocidos en la hidrogenación de azúcares, tales como Ru/C, Ni Raney o Cu Raney, Ni soportado sobre carbono o alúmina. Preferiblemente, el componente de catalizador activo se selecciona de los metales nobles de la serie Ru, Rh, Pd y Pt, o un metal de transición de la serie Cu, Cr, Co, Ni, Fe. El catalizador preferido es Ru/C, ya que se sabe que es menos propenso a lixiviación. Los materiales de soporte adecuados incluyen carbono activado, óxido de aluminio, hidrotalcitas, silicatos, titanatos, zirconatos y otros óxidos metálicos tales como SnO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, óxidos mixtos tales como SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>, sales de metales tales como AlPO<sub>4</sub>, FePO<sub>4</sub>, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, Zr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. Pueden usarse también óxidos básicos, tales como MgO, BeO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SmO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>. También pueden usarse catalizadores no soportados, homogéneos, pero habitualmente no son estables a las temperaturas, preferiblemente superiores a 200°C, requeridas para la etapa de deshidratación.

El producto de reacción deseado es un producto con al menos un 98% en peso de azúcares de glucosa o monosacárido presentes, disponibles para su conversión en sorbitol o los correspondientes alcoholes de azúcar. Los azúcares C6 se hidrogenan para dar hexitoles y los azúcares C5 se hidrogenan para dar pentitoles.

Otra posible realización de la invención es una combinación en un solo recipiente de hidrólisis e hidrogenación, ya que es posible hidrogenar glucosa para dar sorbitol incluso en presencia del ácido necesario para la hidrólisis. En un caso de este tipo puede ser necesario eliminar la lignina antes del contacto del material lignocelulósico con la sal fundida hidratada, el ácido y el catalizador de hidrogenación (ya que es difícil separar el catalizador sólido de la lignina sólida). La eliminación de la lignina disolviendo tan sólo el material lignocelulósico sin efectuar hidrólisis concomitante no es práctica debido a la alta viscosidad de la disolución de celulosa no convertida en las sales fundidas hidratadas.

Tras la hidrogenación de la glucosa para dar sorbitol, u otros monosacáridos para dar los correspondientes alcoholes de azúcar, se realiza deshidratación para producir la isosorbida deseada o el correspondiente alcohol de azúcar (di)anhidro. Son posibles una o dos deshidrataciones a partir del alcohol de azúcar de partida, para formar en primer lugar un alcohol de azúcar anhidro y finalmente un alcohol de azúcar dianhidro.

La sal fundida inorgánica hidratada y la disolución de alcoholes de azúcar se envía a un reactor adicional para efectuar la deshidratación de alcoholes de azúcar (sorbitol) para dar isosorbida o los correspondientes alcoholes de azúcar anhidros. Pueden usarse temperaturas de desde 160 hasta 320°C, preferiblemente desde 220 hasta 280°C. Presiones de 0,1 a 10 MPa son adecuadas, preferiblemente desde 2 hasta 6 MPa. Preferiblemente se emplea atmósfera de hidrógeno, ya que aumenta ventajosamente el rendimiento de isosorbida. Condiciones adicionales son LHSV de desde 0,1 hasta 5 h<sup>-1</sup>.

Preferiblemente, el producto de la etapa de hidrogenación, sal fundida inorgánica hidratada y disolución de alcoholes de azúcar e hidrógeno restante se envían al reactor de deshidratación. Pueden usarse métodos convencionales para aumentar la temperatura hasta el intervalo de temperatura deseado. Pueden usarse métodos tales como intercambio de calor con el producto de reacción, hornos, dispositivos de calentamiento en el reactor, reactor tubular, adición de un flujo de recirculación caliente y similares, siempre que se usen la presión, la temperatura, el tiempo de residencia (LHSV) dados a conocer. Se logra una conversión completa del sorbitol en las condiciones dadas a conocer.

Preferiblemente, se usa una sal de metal de transición junto con la sal fundida inorgánica hidratada y disoluciones de sorbitol o polioliol. La razón molar de catión salino adicional con respecto a polioliol es de desde 0,01 hasta 5, preferiblemente de 0,1 a 1,0, más preferiblemente de 0,2 a 0,5. La combinación de los medios de sal fundida inorgánica hidratada y la sal de metal de transición adicional da como resultado un aumento de la conversión y selectividad. También se cree que la presencia de hidrógeno durante la etapa de deshidratación potencia adicionalmente la actividad de deshidratación y selectividad. Es posible formar alguna cantidad de metal reducido durante esta etapa. Tales metales pueden separarse mediante filtración y pueden convertirse de nuevo en sal mediante contacto con ácido. En cualquier caso, las sales adicionales preferidas, la presión y la temperatura son tales que la formación de metales reducidos se minimiza.

- Tras la deshidratación, la isosorbida resultante o los alcoholes de azúcar anhidros equivalentes pueden separarse de los medios de sal fundida hidratada mediante técnicas de separación conocidas. Una técnica de separación preferida es extracción con hidrocarburos a temperaturas superiores a 100°C, en los que la solubilidad de la isosorbida es significativa. Entonces se enfrían los hidrocarburos y se recuperan la isosorbida o los alcoholes de azúcar anhidros equivalentes mediante precipitación. Un hidrocarburo preferido para efectuar la separación es xileno. Otra técnica de separación preferida implica la vaporización de la isosorbida, que tiene una presión de vapor significativamente superior al sorbitol o anhidrosorbitol.
- Puede usarse arrastre con vapor de agua o aire a baja presión y alta temperatura. En este caso es necesario trabajar a una temperatura superior a la temperatura de fusión de la sal (fundida), ya que también se eliminará agua. Para  $ZnCl_2$  el punto de fusión es 275°C.
- Tras el arrastre de los compuestos deseados puede volverse a añadir agua a los medios de sal fundida inorgánica hidratada. También es posible usar una sal adicional tal como KCl en la sal fundida inorgánica hidratada para reducir el punto de fusión de la sal fundida anhidra  $ZnCl_2$ .
- Se consume una molécula de agua en la hidrólisis de cada resto glucosídico para formar glucosa cuando se rompe el enlace glucosídico, pero se generan dos moléculas de agua en la deshidratación del sorbitol, de modo que hay una necesidad de eliminar de manera continua el agua de la sal fundida hidratada, con el fin de mantener de manera continua la composición de sal fundida hidratada deseada. Esto puede efectuarse calentando y arrastrando la sal fundida hidratada con gas inerte u oxígeno para eliminar la cantidad requerida de agua. Esto puede efectuarse en combinación con la eliminación de la isosorbida, por ejemplo, cuando se elimina mediante vaporización del compuesto, o durante una etapa de regeneración de la sal fundida inorgánica hidratada, si es necesario.
- La deshidratación de pentitoles (que se originan a partir de la hidrólisis de hemicelulosa) produce tan sólo monoanhídridos, que son más difíciles de separar, y por tanto se prefiere para efectuar en primer lugar una eliminación de la hemicelulosa, antes de poner en contacto la materia prima de celulosa con los medios de sal fundida inorgánica hidratada.
- En una realización alternativa los azúcares dianhidros y/o azúcares anhidros se derivatizan en el medio de sal fundida inorgánica hidratada. El fin de esta derivatización es hacer que los azúcares (di)anhidros sean menos polares, y por tanto menos solubles en el medio de sal fundida inorgánica hidratada. En general, esto se logra eliminando o bloqueando los restos hidroxilo libres en la molécula de azúcar (di)anhidro.
- Un ejemplo de una reacción de derivación adecuada es una deshidratación adicional de la molécula de azúcar (di)anhidro.
- Otro ejemplo es hacer reaccionar los restos hidroxilo con un reactivo adecuado, tal como a carbonato de dialquilo, un alcohol o un ácido carboxílico. Los ejemplos de carbonatos de dialquilo adecuados incluyen carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo. Los ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados incluyen ácido fórmico, ácido acético y anhídrido acético. Se entenderá que el anhídrido acético, en sentido estricto, no es un ácido carboxílico. En el presente contexto se considera equivalente a un ácido carboxílico, ya que su reacción da como resultado la formación de restos éster en la molécula de azúcar (di)anhidro.
- Se prefiere particularmente la eterificación con un alcohol, tal como metanol o etanol. Dimetilisorbida y dietilisorbida son ejemplos de compuestos obtenidos mediante la reacción de eterificación. La derivatización también puede producir una mezcla de mono y diéteres.
- La eterificación con alcoholes de cadena más larga, en particular alcoholes grasos que tienen una cadena de alquilo que comprende desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, preferiblemente desde aproximadamente 12 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, produce compuestos que pueden usarse como plastificantes en materiales poliméricos.
- La esterificación con ácidos carboxílicos de cadena más larga, en particular ácidos grasos que tienen una cadena de alquilo que comprende desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, preferiblemente desde aproximadamente 12 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, produce compuestos que pueden usarse como plastificantes en materiales poliméricos.
- Los azúcares anhidros pueden polimerizarse con ácidos dicarboxílicos para formar poliésteres biodegradables. Un ejemplo de un ácido dicarboxílico adecuado es ácido tereftálico.
- Los compuestos resultantes son poco solubles en el medio de sal fundida inorgánica hidratada, lo que les permite separarse fácilmente del medio. Los compuestos derivatizados son útiles como aditivos para combustible y/o sustitutos de combustible. Dimetilisorbida y dietilisorbida tienen un alto índice de cetano, lo que los hace particularmente adecuados como aditivos en combustible diesel. Debido a su contenido en oxígeno, contribuyen a una combustión limpia del combustible diesel.

- También puede ser necesario eliminar compuestos solubles no convertidos, oligómeros y material carbonáceo de la sal fundida inorgánica hidratada, o incluso monoanhídridos. Éste puede ser el caso durante una etapa de regeneración. Uno de los modos de efectuar tal regeneración comprende dilución en agua para preparar oligómeros insolubles, seguido por eliminación de agua. Otro modo de efectuar una regeneración de ese tipo es similar a los procedimientos usados para regenerar  $ZnCl_2$  cuando se usa como disolvente en hidrocrackeo de carbón: oxidación de material orgánico mediante contacto con aire a temperaturas superiores, puede ser necesario añadir HCl en el ciclo de combustión para evitar la formación de  $ZnO$ , y reponer el agua eliminada después.
- La sal fundida inorgánica hidratada, tras la separación, se recircula al comienzo del procedimiento. Para hacer que la naturaleza continua de la descripción sea más evidente, las etapas de procedimiento del modo preferido de la invención se describen a continuación en el presente documento, haciendo referencia a la figura 1.
- La línea 1 representa el flujo de material de biomasa lignocelulósica. Se considera en la realización preferida de la descripción que se ha separado de la hemicelulosa en primer lugar. El material (1) lignocelulósico se mezcla con la mezcla (2) de sal fundida inorgánica hidratada y se envía junto o por separado al reactor (10) para efectuar la disolución y, junto con el ácido clorhídrico (3), para efectuar la hidrólisis.
- La mezcla de sal fundida inorgánica hidratada, glucosa y ácido se descarga del reactor de hidrólisis, y se envía a la separación (20) de lignina (4), usada en otra parte en el procedimiento, y la eliminación del ácido clorhídrico (3) que va a recircularse a la etapa de hidrólisis. Puede ser necesario un pequeño aporte de ácido clorhídrico (17) para compensar las pérdidas.
- La mezcla de sal fundida inorgánica hidratada y glucosa (5) se mezcla con hidrógeno (8) de recirculación y se aporta hidrógeno (18) y se envía al reactor (30) de hidrogenación. En el reactor (30) de hidrogenación se convierte glucosa en sorbitol. No se muestran las etapas de transferencia de calor y recuperación de calor a la alimentación del reactor y a partir del producto del reactor, pero son obvias para los expertos en la técnica.
- La mezcla de sal fundida inorgánica hidratada y sorbitol (6) se envía al reactor (40) de deshidratación, en el que a condiciones de temperatura superior apropiadas se convierte en isosorbida. La mezcla de sal fundida inorgánica hidratada, isosorbida e hidrógeno (7) se envía a un separador. No se muestran las etapas de transferencia de calor y recuperación de calor a la alimentación del reactor y a partir del producto de reactor, pero se conocen bien por los expertos en la técnica. El hidrógeno (8) recuperado se separa de la mezcla (9) de sal fundida inorgánica hidratada e isosorbida en el separador (50). Se envía la mezcla (9) de sal fundida inorgánica hidratada e isosorbida a una etapa (60) de separación, en la que se separan la isosorbida y los alcoholes (11) de azúcar anhidros de la mezcla (12) de sal fundida hidratada.
- Aunque pueden usarse otros modos para separar la isosorbida de la sal fundida inorgánica hidratada, el procedimiento dado a conocer en (60) implica poner en contacto la mezcla (9) de sal fundida inorgánica hidratada e isosorbida con xileno o un hidrocarburo similar en un dispositivo (62) de contacto adecuado a una temperatura superior a  $120^{\circ}C$ . La fase (61) de sorbitol/hidrocarburo apolar se separa y se envía a un dispositivo de contacto a una baja temperatura (64).
- Los cristales de isosorbida precipitan a temperaturas inferiores a  $60^{\circ}C$ . Las temperaturas, las presiones, los tiempos de contacto y el número de fases de contacto en (62) y (64), junto con el flujo de (61) y (63) pueden seleccionarse de manera que toda la isosorbida se elimine de la sal fundida inorgánica hidratada.
- Hay consumo de agua en la hidrólisis (10), pero se generan 2 moléculas de agua en la deshidratación del sorbitol en (40), de modo que es necesario eliminar de manera continua el agua de la sal fundida inorgánica hidratada en (70), dando como resultado un flujo (13) de agua recuperada, con el fin de mantener de manera continua la composición (14) de la sal fundida inorgánica hidratada deseada.
- Una regeneración de parte de la sal fundida inorgánica hidratada podría ser útil, efectuándose en (80), a partir de una fracción del flujo (15) principal de sal fundida inorgánica hidratada, dando como resultado una sal (16) fundida inorgánica hidratada regenerada, que se devuelve de nuevo a la recirculación (2) de sal fundida inorgánica hidratada principal. Puede ser necesario un pequeño aporte de (19) de sal fundida inorgánica hidratada, a partir de la sal perdida y recuperada a partir de la combustión de lignina, por ejemplo. Entonces se añade de manera continua la sal fundida inorgánica hidratada en la composición (2) deseada al material (1) lignocelulósico, dando como resultado un procedimiento completamente continuo.
- Resultará evidente para los expertos en la técnica que son posibles variaciones en el esquema de procedimiento sin apartarse del alcance de la invención.
- Otra variación reivindicada del procedimiento de la invención es el procesamiento de biomasa particulares que producen sacarosa tales como caña de azúcar o remolacha azucarera. En este caso, en primer lugar la sacarosa se separaría de la biomasa y podría combinarse con la biomasa tras la eliminación de la hemicelulosa y someterse a hidrólisis. La sacarosa se hidrolizará para dar glucosa y fructosa. La glucosa y la fructosa se hidrogenan adicionalmente para dar una mezcla de sorbitol y manitol. La doble deshidratación de sorbitol y manitol produce

respectivamente isosorbida e isomanida (dianhidromanitol o 1,4:3,6-dianhidro-D-manitol). La isomanida puede separarse adicionalmente del mismo modo que la isosorbida.

Sin querer limitar las reivindicaciones de la presente invención a un mecanismo de producción mejorada de isosorbida a partir de material de celulosa, se cree que la disolución de la celulosa y su hidrólisis completa es posible gracias a:

(a) la interacción de los iones de la sal fundida inorgánica hidratada con los grupos hidroxilo, dando como resultado un material disuelto, accesible para la hidrólisis ácida;

(b) los medios de sal fundida inorgánica hidratada (incluyendo la sal de metal de transición adicional) que es un aceptador de electrones, que interacciona fuertemente con los grupos hidroxilo, debilitando el enlace C-O, y permitiendo la sustitución nucleófila intramolecular, y por tanto catalizando la deshidratación interna de moléculas de sorbitol para dar los productos de deshidratación primero y segundo (isosorbida);

(c) se cree que la presencia de hidrógeno favorece la formación de cationes cargados +1 en los medios de sal fundida inorgánica hidratada que tienen polaridad significativa y capacidades aceptoras de electrones;

(d) la deshidratación tiene lugar en ausencia de ácidos añadidos, y por tanto no se favorecen la degradación y alquitranado;

(e) la conformación de la molécula de sorbitol, debido a la interacción de hidroxilos con los cationes de la sal fundida inorgánica hidratada, favorece la deshidratación 1,4 y 3,6 en el sorbitol con respecto a 1,5 ó 2,5;

(f) la dilución del sorbitol por efecto de la sal fundida inorgánica hidratada también hace que los productos de oligomerización no sean favorables;

Con el fin de ilustrar la solicitud de la presente invención, el uso de medios de sal fundida inorgánica hidratada para efectuar la disolución, hidrólisis, hidrogenación y deshidratación secuenciales de material de celulosa, se expone el efecto de la sal fundida inorgánica hidratada mediante los resultados de los ejemplos y las figuras descritos a continuación en el presente documento.

Interpretaciones adicionales de la naturaleza y el mecanismo del aumento de rendimiento de isosorbida o polioles deshidratados análogos no alteran la novedad de la presente invención que se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse como limitativos de las reivindicaciones.

### Ejemplos

EJEMPLO 1 - Efecto de la sal fundida inorgánica hidratada sobre la disolución de celulosa, comparación con la estabilidad de la celulosa en otros disolventes.

Se mezcló celulosa, de fibras largas, en diferentes disolventes para formar una mezcla con un contenido del 5% en peso e inmediatamente se envió a una célula de calentamiento controlada por microscopio óptico. Tras la etapa de calentamiento, se calentaron las disoluciones desde 25°C hasta 130°C a 5°C/minuto y se mantuvieron en esta condición durante 10 minutos.

La tabla 1 muestra los resultados observados.

TABLA 1

Disolvente	Aspecto
ZnCl <sub>2</sub> , al 70%, en agua	Disolución completa en 8 minutos tras alcanzar la temperatura 65°C
BMIM Cl (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)	Sin cambios

Un disolvente líquido iónico orgánico que se sabe que disuelve la celulosa no produce cambios en el material en el mismo periodo de tiempo, incluso tras 10 minutos a 130°C. Por otro lado, la disolución de celulosa en ZnCl<sub>2</sub> es rápida y completa. El ejemplo muestra que la disolución se completó en un pequeño periodo de tiempo.

EJEMPLO 2 - Efecto de diferentes concentraciones salinas en la hidrólisis de celulosa.

En un reactor con agitación, se añadieron 0,5 g de celulosa a 6,0 g de disoluciones salinas con diferentes concentraciones. Se añadió ácido clorhídrico concentrado a cada una de las disoluciones dando como resultado 0,4 molal de HCl. El tiempo de hidrólisis fue de 30 minutos a una temperatura de 100°C. La figura 2 muestra los

resultados de HPLC en referencia al rendimiento de glucosa máximo. Puede observarse que a concentraciones salinas inferiores al 50% en peso no se produjo glucosa. Al aumentar el contenido en sal aumentó la hidrólisis, y por encima del 67% en peso el aumento adicional era pequeño.

- 5 Sin pretender limitar el alcance de la invención mediante cualquier explicación, se cree que una concentración de sal de al menos el 65% en peso es necesaria para garantizar una disolución rápida y completa. A concentraciones salinas superiores, no se observó ningún aumento adicional.

EJEMPLO 3 - Efecto del tiempo sobre la hidrólisis.

- 10 En un reactor con agitación, se añadieron 0,5 g de celulosa a 6,0 g de disolución salina con un 70% en peso de  $ZnCl_2$ , y un contenido en ácido clorhídrico de 0,4 molal, con una temperatura de 100°C. Se repitió la reacción cuatro veces diferentes. Se muestran los resultados en la figura 3. Puede observarse que es posible hidrolizar completamente la celulosa para dar glucosa mediante la presente invención, dando como resultado una disolución de azúcar y sal fundida inorgánica hidratada. Los picos de oligómeros de azúcar detectados en la HPLC también desaparecieron a los 90 minutos. Se formaron pequeñas cantidades de probablemente productos de descomposición a tiempos más largos.

- 15 EJEMPLO 4 - Hidrólisis en medios de sal fundida inorgánica de biomasa lignocelulósica.

- 20 Se mezclaron muestras de madera de pino molida con bolas (0,5 g) con 6,0 g de disolución salina con un 70% en peso de  $ZnCl_2$  y un contenido en ácido clorhídrico de 0,4 molal. Se efectuó la reacción durante 30, 60 y 90 minutos. Se ultracentrifugó el producto y se produjo la separación completa de un material de color negro/violeta, lignina, en la parte superior, y una disolución de azúcar/sal transparente en la parte inferior. Cuando se disolvieron disoluciones salinas en 10 veces el peso de agua, algo de celulosa precipitó en el producto a los 30 minutos, y no tuvo lugar precipitación en los productos a los 60 y 90 minutos. A los 30 minutos, se observaron picos de oligómeros de glucosa, glucosa y azúcar C5 e inferior en la HPLC. A los 60 y 90 minutos se obtuvieron las mismas áreas de picos de HPLC, superiores que a los 30 minutos y no pudieron observarse oligómeros, lo que significa que había tenido lugar una hidrólisis completa.

- 25 Los resultados muestran que en la primera etapa de hidrólisis del procedimiento de la invención es posible obtener a partir de biomasa real la conversión completa de celulosa y hemicelulosa en los correspondientes azúcares de monosacárido y la separación de lignina de los azúcares.

EJEMPLO 5 - Efecto del contenido en ácido sobre la hidrólisis.

- 30 Se mezclaron celulosa (0,5 g) y 6,0 g de disoluciones sal fundida inorgánica hidratada del 70% en peso de  $ZnCl_2$  de diferentes contenidos en ácido clorhídrico (cero, 0,2, 0,4 y 0,8 molal) y se sometieron a hidrólisis durante 1 h a 100°C. Los resultados se presentan en la figura 4.

Puede observarse que sin ácido adicional no se efectúa hidrólisis, tan sólo tiene lugar la disolución. Una molalidad de tan sólo 0,2 molal es insuficiente pero por encima de 0,4 tiene lugar una hidrólisis completa en estas condiciones.

- 35 EJEMPLO 6 - Efecto del contenido en ácido sobre la hidrogenación de la glucosa en los medios de sal fundida inorgánica hidratada de la invención.

- 40 Se mezclaron glucosa (0,5 g) con 0,25 g de catalizador de Ru/C y 6,0 g de disoluciones de sal fundida inorgánica hidratada del 70% en peso de  $ZnCl_2$  de diferentes contenidos en ácido clorhídrico (sin ácido, 0,2, 0,4 y 0,8 molal) y se sometieron a hidrogenación a 50 bares durante 1 h a 100°C. Los resultados se presentan en la figura 4. Puede observarse que el ácido adicional inhibe la hidrogenación de la glucosa para dar sorbitol. Según la invención, se prefiere eliminar el ácido antes de la etapa de hidrogenación de la presente realización.

EJEMPLO 7 - Efecto de la concentración de sal fundida inorgánica hidratada sobre la etapa de hidrogenación de azúcar para dar polirol de la invención.

- 45 Se mezclaron azúcar de glucosa (0,5 g) con 0,25 g de catalizador de Ru/C y 6,0 g de disoluciones de sal fundida inorgánica hidratada de diferentes contenidos en  $ZnCl_2$  y sin ácido clorhídrico y se sometieron a hidrogenación a 50 bares durante 1 h a 100°C. Los resultados de la conversión en sorbitol se presentan en la figura 5.

Sin  $ZnCl_2$ , la hidrogenación fue más rápida, completándose aparentemente en 30 minutos, ya que no hubo cambio adicional en el perfil de presión del reactor tras ese tiempo. La adición adicional de  $ZnCl_2$  inhibió la reacción, pero pequeñas concentraciones de  $ZnCl_2$  (el 10% en peso) inhibieron la reacción de la misma manera que las disoluciones de concentración superior (el 70% en peso).

- 50 Según la invención, es posible efectuar la hidrogenación de glucosa para dar sorbitol en mezclas de glucosa y sal fundida inorgánica hidratada, aunque de un modo menos eficaz (necesitando compensarse con una LHSV superior, tiempo y/o catalizador).

Además del efecto de inhibición de la sal, no hay aumento en dilución de la disolución antes de la hidrogenación o el intento de eliminar la sal parcialmente.

EJEMPLO 8 - Hidrogenólisis de sorbitol catalítica a temperatura superior en sal fundida inorgánica hidratada.

5 Se mezcló sorbitol (0,5 g) con 0,25 g de catalizador de Ru/C con 6,0 g de agua o disoluciones de sal fundida inorgánica hidratada de concentraciones de  $ZnCl_2$  variables a 220°C, 50 bares y 1 h de tiempo de reacción. Con agua, se evidenció una conversión significativa en productos de hidrogenólisis (isomerización y la producción de polioles de peso molar inferior). Puesto que el contenido en sal aumenta, se inhibe gravemente la hidrogenólisis, y con un medio de sal fundida inorgánica del 70% en peso de  $ZnCl_2$ , permanecen pequeñas cantidades de tan sólo 2 productos: anhidroglucitoles, productos de deshidratación de sorbitol, que tienen una (sorbitanos) o dos (isosorbida) moléculas de agua menos. Los resultados muestran que los medios de sal fundida inorgánica hidratada inhiben los productos de hidrogenólisis y favorecen la formación de productos de deshidratación, en condiciones de hidrogenación.

EJEMPLO 9 - Procedimiento de deshidratación de sorbitol en medios de sal fundida inorgánica hidratada y efecto de sales adicionales y comparación con deshidratación en medios acuosos en atmósfera de hidrógeno y nitrógeno.

15 Se mezcló sorbitol (0,5 g) con 6,0 g de  $ZnCl_2$  al 70% en peso o agua. Se añadió  $CuCl_2$  en algunas pruebas como sal adicional, en una cantidad de 1 mol por 2 moles de sorbitol. La temperatura de reacción fue de 250°C durante 1 h de tiempo de reacción, y 50 bares de presión de  $H_2$  o  $N_2$ . Los resultados de la HPLC mostraron tan sólo 3 picos, asignados en sorbitol, anhidrosorbitoles (sorbitanos) e isosorbida (1,4:3,6-dianhidrosorbitol).

Los resultados de la HPLC normalizados se presentan en la tabla 2.

20

TABLA 2

Prueba	medio	sal adicional	atmósfera	% en moles de sorbitol	% en moles de sorbitano	% en moles de isosorbida
1	agua	Cu 1:2 Sorbitol	Hidrógeno	6,5	48,52	44,97
2	$ZnCl_2$ al 70% en peso	ninguna	Hidrógeno	2,5	25,26	72,25
3	$ZnCl_2$ al 70% en peso	Cu 1:2 Sorbitol	Hidrógeno	0,6	4,47	94,93
4	agua	Cu 1:2 Sorbitol	Nitrógeno	24,44	9,39	66,16
5	$ZnCl_2$ al 70% en peso	ninguna	Nitrógeno	12,4	47,53	40,06
6	$ZnCl_2$ al 70% en peso	Cu 1:2 Sorbitol	Nitrógeno	1,74	13,85	84,41

25 La sal fundida inorgánica hidratada puede efectuar la deshidratación de sorbitol, y de manera sorprendente en un grado superior en atmósfera de hidrógeno en lugar de atmósfera de nitrógeno. Puede observarse que la adición de sal de  $CuCl_2$  adicional aumentó la actividad de deshidratación. Se obtuvieron los mejores resultados con la sal adicional disuelta en sal fundida inorgánica hidratada de  $ZnCl_2$  en atmósfera de hidrógeno de la presente invención.

EJEMPLO 10 - Procedimiento de la invención de deshidratación de sorbitol en medio de sal fundida inorgánica hidratada diferente y diversas sales adicionales.

30 Se mezcló sorbitol (0,5 g) con 6,0 g de diferentes sales ( $ZnCl_2$  al 70% en peso o  $CaCl_2$  al 42,7% en peso o  $LiCl$  al 45,4% en peso) y sales adicionales en una razón de catión/sorbitol de 0,1. La presión de reacción fue de 50 bares de atmósfera de hidrógeno y temperatura de 230°C durante un tiempo de 1 h.

Los resultados de la conversión de sorbitol para cada medio salino y sales adicionales se presentan en la tabla 3.

TABLA 3

Conversión de sorbitol	ZnCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	LiCl
RuCl <sub>3</sub> 1:10	21,9	11,7	7,7
CoCl <sub>2</sub> 1:10	42,4	0,1	1,3
CuCl <sub>2</sub> 1:10	88,7	7,6	7,4
NbCl <sub>5</sub> 1:10	64,7	13,5	5
NiCl <sub>2</sub> 1:10	84,2	5,6	8

5 Puede observarse que CuCl<sub>2</sub> y NiCl<sub>2</sub> son las sales más activas. La conversión de sorbitol era significativa tan sólo en medios de sal fundida inorgánica hidratada de ZnCl<sub>2</sub>. Los medios de sal fundida inorgánica hidratada de CaCl<sub>2</sub> y LiCl no fueron eficaces para la conversión de sorbitol, a pesar de que se notificó en la técnica anterior que estas sales eran superiores a ZnCl<sub>2</sub> en la hidrólisis con sal fundida inorgánica hidratada de celulosa. Una sal que se sabe que se reduce más fácilmente, como RuCl<sub>3</sub>, para dar RuO, no mostró una alta conversión de sorbitol, de modo que la formación de HCl *in situ* no es el principal mecanismo de conversión de sorbitol mediante deshidratación de la presente invención.

EJEMPLO 11 – Tiempo de efecto sobre la deshidratación en sal fundida inorgánica hidratada.

Se mezcló sal fundida inorgánica hidratada del 70% en peso de ZnCl<sub>2</sub> (6,0 g) con 0,5 g de sorbitol y una masa equivalente de 1 mol de CuCl<sub>2</sub> por 2 moles de sorbitol. La temperatura de reacción fue de 235°C y la presión de 50 bares. Los resultados del análisis de productos durante varios tiempos de reacción se presentan en la figura 6.

15 La figura muestra los siguientes perfiles de producto, deshidratándose el sorbitol para dar el primer producto de deshidratación (sorbitano), seguido por deshidratación adicional de sorbitanos para dar isosorbida. Los productos principales de la primera deshidratación son 1,4 y 3,6 anhidrosorbitol, y no los productos anhidros 2,5 ó 1,5, cuya deshidratación adicional no se realiza según la técnica.

EJEMPLO 12 - Efecto del contenido en sal adicional sobre la deshidratación en sal fundida inorgánica hidratada.

20 Se mezcló sal fundida inorgánica hidratada del 70% en peso de ZnCl<sub>2</sub> (6,0 g) con 0,5 g de sorbitol y diferentes contenidos de CuCl<sub>2</sub> (desde cero hasta 1 mol de Cu per mol de sorbitol). El tiempo de reacción fue 1 h, la temperatura de 235°C y la presión de 50 bares. Se muestran los resultados en la figura 7.

25 Puede observarse que el aumento del contenido de una sal adicional dio como resultado un aumento en la actividad de deshidratación. El aumento principal en la actividad de deshidratación se produjo en 0,5 moles de Cu/mol de sorbitol en la alimentación. Fue posible convertir completamente el sorbitol y producir en su mayor parte isosorbida en un tiempo de reacción de 1 h a 235°C.

### Bibliografía

30 [1] WERP, T.; PETERSEN, G.; ADEN, A.; BOZELL, J.; HOLLADAY, J.; WHITE, J. MANHEIM, A. Top value added chemicals from biomass. Vol. I: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. USA DOE (Department of Energy) Report, 2004.

[2] HEINZE, T.; LIEBERT, T., Unconventional methods in cellulose functionalization, PROGRESS IN POLYMER SCIENCE 26 (9) (2001) 1689-1762.

[3] EL SEOUD, O. A.; HEINZE, T., Organic esters of cellulose: New perspectives for old polymers. Advances in Polymer Science, vol. 186, (2005), págs. 103-149.

35 [4] LEHMANN, C. G. Physiological Chemistry, vol. I, Blanchard & Lea, Filadelfia, 1855, p. 267 ("Moreover, chloride of zinc converts cellulose first into a matter which is colored blue by iodine, then into sugar, and lastly into a humus-like substance").

[5] N. J. CAO, Q. XU, L. F. CHEN, Acid-hydrolysis of cellulose in zinc-chloride solution, APPLIED BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY 51-2 (1995) 21-28.

40 [6] P. L. RAGG, P. R. FIELDS, The development of a process for the hydrolysis of lignocellulosic waste, PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON SERIES A-MATHEMATICAL PHYSICAL AND ENGINEERING SCIENCES 321 (1561) (1987) 537-547.

- [7] FLÈCHE, G.; HUCHETTE, M., Isosorbide - preparation, properties and chemistry. *Starch / Stärke*, vol. 38, n.º 1, (1986), S 26-30.
- [8] STOSS, P.; HEMMER, R., 1,4:3,6-dianhydrohexytols. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, vol. 49 (1991), págs. 93-173.
- 5 [9] BOCK, K.; PEDERSEN, C.; THOGERSEN, H. Acid catalyzed dehydration of alditols. Part I - D-glucitol and Dmannitol. *Acta Chemica Scandinavica B*, vol. 35 (1981), págs. 441-449.
- [10] MONTASSIER, C.; DUMAS, J.M.; GRANGER, P.; BARBIER, J. Deactivation of supported copper based catalysts during polyol conversion in aqueous phase. *Applied Catalysis A: General*, vol. 121 (1995), págs. 231-244.
- 10 [11] MONTASSIER, C.; MÉNÉZO, J.C.; NAJA, J.; GRANGER, P.; BARBIER, J.; SARRAZIN, P.; DIDILLON, B. Polyol conversion into furanic derivatives on bimetallic catalysts; nature of the catalytic sites. *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 91 (1994), págs. 119-128
- [12] MONTASSIER, MÉNEZO, J.C.; NAJA, J.; BARBIER, J.; DOMINGUEZ, J.M.; SARRAZIN, P.; DIDILLON, B. Preparation and characterization of copper based bimetallic catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 91 (1994), págs. 107-117
- 15 [13] DUCLOS, A.; FAYET, C.; GELAS, J. A simple conversion of polyols into anhydroalditols. *Synthesis*, octubre de 1994, págs. 1087-1090.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para convertir un material que contiene polisacáridos en un aditivo para combustible o un material sustituto de combustible, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
  - (i) disolver el material que contiene polisacáridos en una sal fundida inorgánica hidratada;
  - 5 (ii) hidrolizar los componentes del material que contiene polisacáridos en el medio de sal fundida inorgánica hidratada para formar monosacáridos;
  - (iii) hidrogenar los monosacáridos obtenidos en la etapa (ii) en el medio de sal fundida inorgánica para obtener los correspondientes alcoholes de azúcar.
  - 10 (iv) deshidratar los alcoholes de azúcar obtenidos en la etapa (iii) en el medio de sal fundida inorgánica para formar los correspondientes azúcares anhidros y/o azúcares dianhidros;
  - (v) (v) derivatizar los azúcares (di)anhidros obtenidos en la etapa (iv) eliminando o bloqueando restos hidroxilo libres en los azúcares (di)anhidros, en el medio de sal fundida inorgánica, para formar azúcares (di)anhidros derivatizados que tienen solubilidad reducida en el medio de sal fundida inorgánica hidratada.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material que contiene polisacáridos comprende celulosa y/o lignocelulosa.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material que contiene polisacáridos comprende hemicelulosa.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la hemicelulosa se elimina del medio de sal fundida inorgánica antes de la etapa (ii).
- 20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (ii) se realiza en ausencia sustancial de hemicelulosa.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (ii) se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el catalizador ácido es un ácido mineral, preferiblemente ácido clorhídrico.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa (ii) se lleva a cabo en ausencia sustancial de un ácido mineral.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal fundida inorgánica hidratada comprende  $ZnCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $LiCl$  o una mezcla de los mismos.
- 30 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los monosacáridos comprenden glucosa.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (iii) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación.
- 35 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el catalizador de hidrogenación comprende un metal de transición noble, preferiblemente rutenio.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los alcoholes de azúcar comprenden sorbitol.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el medio de sal fundida inorgánica comprende al menos el 60% en peso de  $ZnCl_2$ .
- 40 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa (iv), la selectividad para la formación de azúcares dianhidros es de al menos el 80%.
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los azúcares dianhidros comprenden isosorbida.
- 45 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el medio de sal fundida inorgánica comprende sustancialmente una sal inorgánica, preferiblemente  $ZnCl_2$ .
18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la derivatización

comprende eterificación o esterificación.

19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los azúcares dianhidros derivatizados comprenden dimetilisorbida y/o dietilisorbida.
- 5 20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la derivatización comprende polimerización con un ácido dicarboxílico, preferiblemente ácido tereftálico.
21. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la eterificación se lleva a cabo con un alcohol graso.
22. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la esterificación se lleva a cabo con un ácido graso.

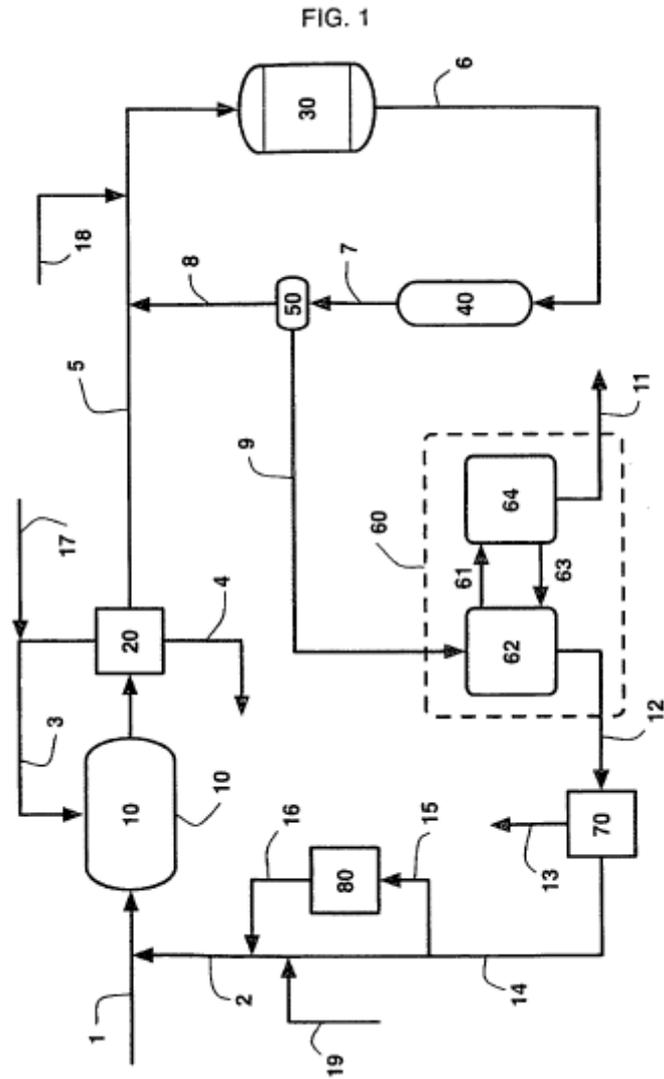


FIG. 2

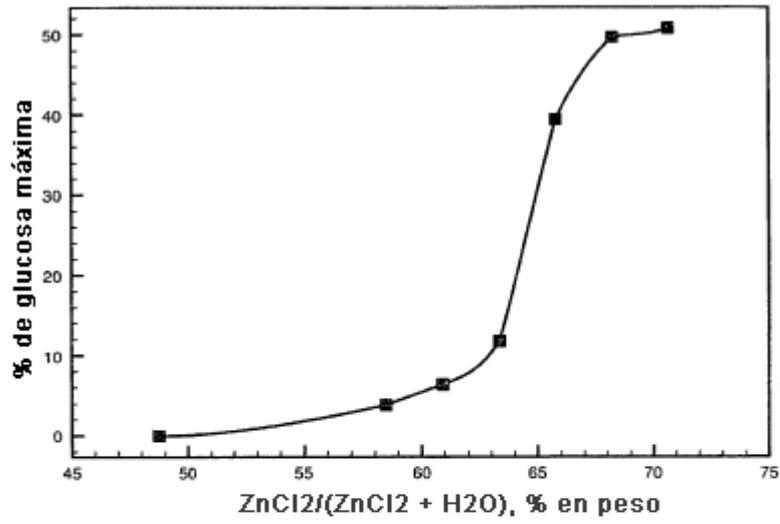


FIG. 3

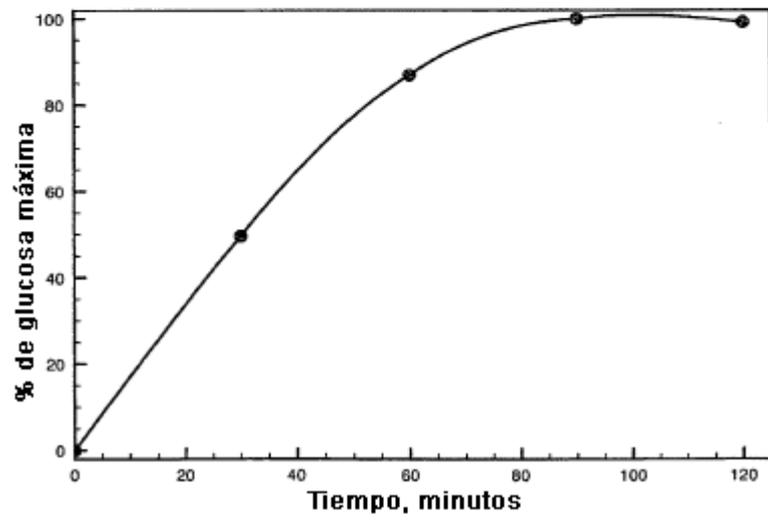


FIG. 4

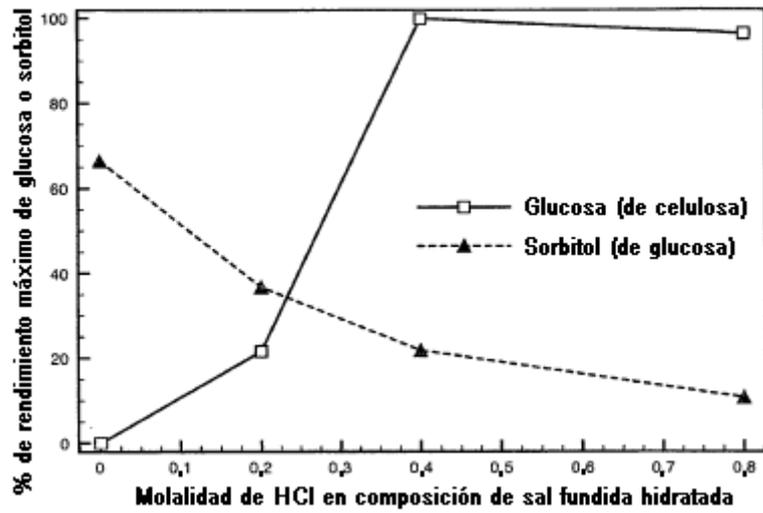


FIG. 5

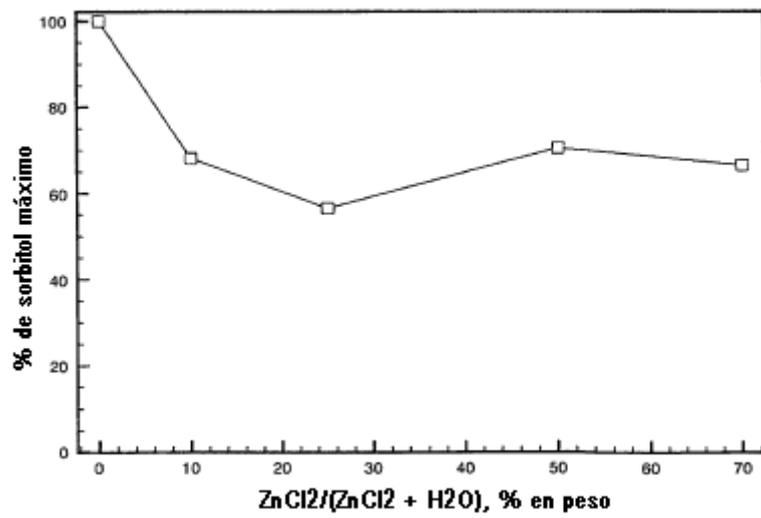


FIG. 6

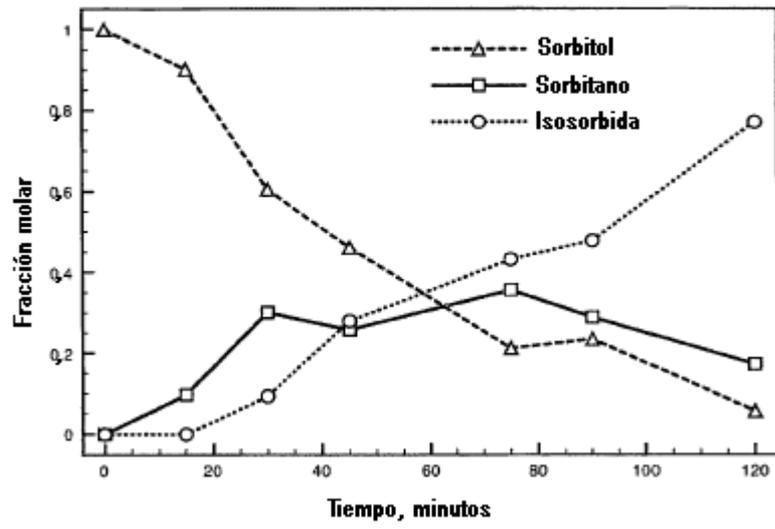


FIG. 7

