

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 497 568**

51 Int. Cl.:

**C08H 8/00** (2010.01)

**C13K 13/00** (2006.01)

**D21B 1/36** (2006.01)

**C12P 7/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2010 E 10766552 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014 EP 2421911**

54 Título: **Separación de celulosa reactiva de biomasa lignocelulósica con alto contenido de lignina**

30 Prioridad:

**23.04.2009 US 172048 P**

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

**23.09.2014**

73 Titular/es:

**GREENFIELD ETHANOL INC. (100.0%)  
20 Toronto Street Suite 1400  
Toronto, Ontario M5C 2B8, CA**

72 Inventor/es:

**DOTTORI, FRANK A.;  
BENSON, ROBERT ASHLEY COOPER y  
BENECH, RÉGIS-OLIVIER**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 497 568 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

Separación de celulosa reactiva de biomasa lignocelulósica con alto contenido de lignina

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a un proceso para fraccionar biomasa lignocelulósica. En particular, la invención se refiere a un proceso para fraccionar biomasa lignocelulósica en tres o más componentes, específicamente celulosa, hemicelulosa, lignina y otros constituyentes minoritarios de la biomasa presentes en cantidades menores, como es conocido por el documento DE 19730486 A1.

**Antecedentes y descripción de la técnica anterior**

10 Existe una demanda creciente de combustibles para transporte compuestos por materias primas renovables. Estos combustibles renovables desplazan a los combustibles fósiles dando como resultado una reducción de las emisiones de gases de invernadero, junto con otros beneficios.

15 En América del Norte, el etanol combustible es el combustible para transporte mayoritario. La materia prima del etanol combustible en América del Norte es principalmente maíz. El maíz contiene almidón, que se hidroliza a glucosa y se fermenta entonces a etanol. En otros países, tales como Brasil, el etanol combustible se prepara fermentando el azúcar de la caña de azúcar. Es ventajoso tiene una fuente adicional de azúcares como glucosa para preparar biocombustibles adicionales.

20 En el otro extremo del espectro de dificultad está la celulosa. La celulosa es uno de los materiales orgánicos más abundantes del mundo. Está presente en muchas formas de biomasa, incluyendo residuos agrícolas como rastrojo de maíz y mazorcas de maíz, residuos leñosos y otros materiales vegetales. La celulosa es un polímero de glucosa como el almidón.

25 Esta invención se orienta específicamente a los materiales de mayor contenido de lignina para producir celulosa reactiva pura valiosa por sí misma o como materia prima que se hidroliza fácilmente a glucosa y posteriormente se fermenta hasta productos valiosos tales como biocombustibles. Los componentes de celulosa purificada son valiosos con muchos fines. Específicamente, cuando se purifica, puede hidrolizarse más fácilmente a glucosa, que a su vez puede fermentarse más fácilmente a etanol que en procesos anteriores.

30 La biomasa lignocelulósica está compuesta por tres polímeros principales que constituyen las paredes de las células vegetales: celulosa, hemicelulosa y lignina. Las fibras de celulosa se entrelazan en una estructura rígida de hemicelulosa y lignina. La lignina y hemicelulosas forman complejos ligados químicamente que unen hemicelulosas hidrosolubles en una matriz tridimensional, cementada por la lignina. La lignina cubre las microfibrillas de celulosa y las protege de la degradación enzimática y química. Estos polímeros proporcionan a las paredes de células vegetales fuerza y resistencia a la degradación, lo que hace a la biomasa lignocelulósica un reto para usar como sustrato para la producción de biocombustible.

35 Entre las materias primas lignocelulósicas potenciales, existe un intervalo de contenidos de lignina. Las mazorcas de maíz tienen un bajo contenido de lignina (6-8 %), mientras que los cultivos leñosos tienen un contenido de lignina medio de 10-15 %. Los residuos de madera tienen un contenido de lignina aún mayor (20 a 30 %).

40 La celulosa o  $\beta$ -1,4-glucano es un polímero polisacárido lineal de glucosa compuesto por unidades de celobiosa. Las cadenas de celulosa están empaquetadas por enlaces de hidrógeno en microfibrillas. Estas fibrillas se unen entre sí por hemicelulosas, polímeros amorfos de diferentes azúcares, y se cubren con lignina. La hemicelulosa es una barrera física que rodea las fibras de celulosa y protege a la celulosa frente a la degradación. La lignina es una molécula muy compleja constituida por unidades de fenilpropano ligadas en una estructura tridimensional que es particularmente difícil de biodegradar. La lignina es el componente más refractario de la pared celular vegetal. Existen enlaces químicos entre los polímeros de lignina, hemicelulosa y celulosa. Por tanto, es deseable usar una materia prima lignocelulósica que sea pobre en hemicelulosa y lignina. Existen evidencias de que cuanto mayor es la proporción de lignina, mayor es la resistencia a la hidrólisis química y biológica. Los procedimientos de pretratamiento para la producción de azúcares fermentables a partir de *Miscanthus* han mostrado la existencia de una relación inversa entre el contenido de lignina y la eficacia de la hidrólisis enzimática de polímeros basados en azúcares. Las microfibrillas lignocelulósicas están asociadas en forma de macrofibrillas. La complicada estructura y la presencia de lignina proporcionan a las paredes de células vegetales fuerza y resistencia a la degradación, lo que hace también de estos materiales un reto para usar como sustratos para la producción de biocombustible y bioproductos. Por tanto, es necesaria una preparación y pretratamiento apropiados para producir celulosa que sea relativamente pura y reaccione bien con un catalizador tal como enzimas.

55 El mejor procedimiento y condiciones de pretratamiento variarán y dependerán en gran medida del tipo de material lignocelulósico usado. La relación de celulosa-lignina es el factor principal. Otros parámetros para considerar son el área superficial accesible de celulosa, el grado de polimerización, la cristalinidad y el grado de acetilación de las hemicelulosas. Un pretratamiento eficaz debería satisfacer los siguientes requisitos: (a) producir fibra celulósica

reactiva pura, por ejemplo, sensible a hidrólisis enzimática, (b) evitar la destrucción de celulosa y hemicelulosas y (c) evitar la formación de posibles inhibidores por enzimas hidrolíticas y microorganismos fermentadores.

5 Se han investigado varios procedimientos para el pretratamiento de materiales lignocelulósicos para producir celulosa reactiva. Estos procedimientos se clasifican en pretratamientos físicos, pretratamientos biológicos y pretratamientos fisicoquímicos. Los procedimientos físicos y biológicos solos no son suficientes. Se hace referencia a los pretratamientos que combinan tanto procesos químicos como físicos como procesos fisicoquímicos. Estos procedimientos están entre los más eficaces e incluyen los procesos más prometedores para aplicaciones industriales. La retirada de lignina e hidrólisis de hemicelulosa son a menudo casi completas. El aumento del área superficial de celulosa y la disminución de los grados de polimerización y cristalinidad de la celulosa aumentan en gran medida la reactividad global de la celulosa. Las velocidades de tratamiento son habitualmente rápidas. El proceso de explosión por vapor está bien documentado. Los procesos en lotes y continuo se han ensayado a escala de laboratorio y piloto por varios grupos de investigación y compañías. En el pretratamiento de explosión por vapor, se usan altas presiones y por ello altas temperaturas, concretamente de 160 a 260 °C durante 1 min a 20 min. La presión se reduce súbitamente, conduciendo la descompresión explosiva a una descomposición explosiva de los materiales, que conduce a la desfibración de las fibras lignocelulósicas.

10 El pretratamiento de explosión por vapor se ha aplicado exitosamente a un amplio intervalo de biomasa lignocelulósicas con o sin adición química. Ácido acético, ácido sulfúrico diluido o dióxido de azufre son los productos químicos más habitualmente usados. En el proceso de autohidrólisis, no se añade ácido ya que la biomasa tiene hemicelulosa que es rica en grupos acetilo, que se liberan formando ácido acético durante el proceso de aplicación de vapor. El grado de acetilación de las hemicelulosas varía entre las diferentes fuentes de biomasa. El pretratamiento no es muy eficaz para disolver la lignina, pero desestabiliza la estructura de lignina y aumenta la sensibilidad de la celulosa a hidrólisis enzimática.

15 El uso de amoníaco líquido en lugar de ácido diluido reduce eficazmente la fracción de lignina de los materiales lignocelulósicos. Sin embargo, durante el pretratamiento por explosión de fibra con amoníaco (AFEX), una parte de los fragmentos fenólicos de la lignina y otros extractos de pared celular permanecen sobre la superficie celulósica. El pretratamiento con AFEX no solubiliza significativamente la hemicelulosa si se compara con el pretratamiento con ácido diluido. En consecuencia, las fracciones de hemicelulosa y celulosa permanecen intactas y no pueden separarse en corrientes sólida y líquida. Además, el amoníaco debe reciclarse después del pretratamiento para reducir el coste y proteger el ambiente.

20 En el proceso Organosolv, se mezcla lignocelulosa con una mezcla de disolventes orgánicos y agua y se calienta para disolver la lignina y parte de la hemicelulosa, dejando celulosa reactiva en la fase sólida. Se ha usado una variedad de disolventes orgánicos tales como alcoholes, ésteres, cetonas, glicoles, ácidos orgánicos, fenoles y éteres. Por razones económicas, el uso de alcoholes de bajo peso molecular tales como etanol y metanol se ha favorecido. Es un inconveniente del proceso Organosolv la presencia de hemicelulosa en la lignina. Se da una revisión extensa de los procesos Organosolv de la técnica anterior en "Organosolv pulping, -A review and distillation study related to peroxyacid pulping".

25 En el proceso patentado por Paszner y Chang, se sacarifica la biomasa lignocelulósica, convirtiendo pentosanos y hexosanos en azúcares, cociendo a presión a 180 a 220 °C con mezcla de disolventes de acetona-agua que porta de 0,05 a 0,25 % en peso de ácido. El material leñoso completo se disuelve casi por el proceso, dando pentosas y hexosas mixtas. Por ello, se hidroliza la pulpa deslignificada hasta monómeros de glucosa, que tienen que recuperarse del licor.

30 El proceso de reducción a pulpa Alcell y desarrollos adicionales del proceso se han aplicado con éxito a biomasa leñosa. El problema con estos procesos es que dan como resultado corrientes de hemicelulosa y lignina combinadas, concretamente un licor negro que es difícil de separar después. La lignina se precipita del licor negro producido reduciendo a pulpa madera de altas temperaturas y presiones con un disolvente alcohol alifático inferior acuoso, concretamente, la lignina se precipita diluyendo el licor negro con agua y un ácido, formando una solución con un pH de menos de 3 y un contenido de alcohol de menos de 30 %.

35 Se prevé que el pretratamiento de biomasa lignocelulósica sea la etapa de procesamiento única más costosa, representando aproximadamente un 20 % del coste total (65). Además, el tipo y condiciones de pretratamiento tendrán un impacto sobre todas las demás operaciones importantes del proceso de conversión global, desde la elección de la materia prima hasta la reducción de tamaño, hidrólisis y fermentación, así como recuperación de producto, procesamiento de residuo y potencial de coproductos. Se han investigado una serie de diferentes pretratamientos que implican enfoques biológicos, químicos, físicos y térmicos con los años, pero solo aquellos que emplean productos químicos ofrecen actualmente los altos rendimientos y bajos costes vitales para el éxito económico. Entre los más prometedores, están los pretratamientos que usan una combinación de explosión por vapor catalizada con ácido diluido o dióxido de azufre y alcoholes de bajo peso molecular.

### **Sumario de la invención**

Para enfrentarse al menos a algunas desventajas de la técnica anterior, los inventores han desarrollado ahora un proceso continuo en dos etapas novedoso. En la primera etapa, tiene lugar el calentamiento del vapor con ácido añadido si es necesario, seguido de compresión, con o sin presencia de un eluyente, proporcionando una fracción de hemicelulosa. En la segunda etapa. La extracción con disolvente ácido, lavado y compresión proporcionan una corriente rica en lignina y celulosa reactiva relativamente pura.

En el proceso de la invención, se preaplica vapor a la biomasa lignocelulósica, se retira el aire típicamente con un dispositivo de compresión y después se pretrata con vapor a alta presión, opcionalmente con adición de catalizadores ácidos. Al elegir cuidadosamente la temperatura, el tiempo y el contenido de catalizador, se consigue una hidrólisis suficiente de la hemicelulosa; algunas biomásas ricas en lignina, tales como álamo por ejemplo, no requieren nada o muy poco catalizador ácido, ya que tienen suficientes residuos acetilo en la hemicelulosa. En la etapa de lavado posterior, se comprime la biomasa pretratada con o sin adición de un eluyente (por ejemplo, agua) a presión para separar la hemicelulosa hidrolizada. Esta etapa de extracción retira también otros productos de degradación hidrosolubles o hidrosuspendidos, además de las hemicelulosas hidrolizadas, que inhiben los procesos típicos siguientes tales como hidrólisis enzimática y fermentación. La hemicelulosa se recupera y concentra para uso de valor añadido. Se ha descubierto que la retirada total de los componentes de degradación e hidrólisis de hemicelulosa es innecesaria para una hidrólisis y fermentación económicas, y de hecho la retirada completa es contraproducente para el proceso comercial; se ha encontrado suficiente un intervalo práctico de 4 a 10 % de xilosa como monómeros y polímeros en la corriente de celulosa final.

Después de la extracción de hemicelulosa, se pone entonces en contacto la biomasa con un disolvente, y opcionalmente un catalizador ácido, y se cuece a la temperatura y durante el tiempo apropiados para disolver aproximadamente un 80 % o más de la lignina. Se lava entonces la biomasa con una aplicación adicional de disolvente (por ejemplo, etanol), se comprime y entonces se descomprime rápidamente en un sistema de recuperación. Se recicla el disolvente. Se lava la celulosa purificada con eluyente para recuperar el disolvente. Esta fracción de celulosa es ahora un producto valioso a) como celulosa reactiva pura de alto valor y b) como celulosa que es altamente reactiva a la hidrólisis enzimática.

Los inventores de la presente solicitud han descubierto ahora sorprendentemente que la retirada completa de lignina no es necesaria ni deseable para la consecución del proceso de pretratamiento más económicamente viable con el fin de hidrolizar la celulosa con enzimas. Los inventores han descubierto un estrecho intervalo de condiciones de extracción y retirada de lignina en las que siguen presentes lignina y productos de degradación de lignina, pero reducidos a un nivel en que tienen un efecto inhibitorio muy reducido sobre las enzimas. El contenido de lignina después de la extracción es preferiblemente de 5 a 8 %. La extracción se consigue con el uso de un volumen de eluyente y nivel de dilución y a un coste de equipo menores que requieren un coste de extracción y retirada de compuesto adicional suficientemente bajo para volver el proceso mucho más económico, práctico y comercialmente viable. Efectivamente, el coste de extracción adicional es así significativamente menor que el valor del rendimiento de etanol aumentado conseguido.

La celulosa reactiva puede hidrolizarse muy eficazmente a glucosa con un catalizador enzimático. Esta glucosa puede fermentarse entonces hasta productos de alto valor tales como biocombustible. Un biocombustible típico producido mediante fermentación de levadura sería el etanol.

### **Breve descripción del dibujo**

La Figura 1 es una ilustración esquemática de un proceso de acuerdo con la invención.

### **Descripción detallada de la invención**

El proceso de acuerdo con la invención es un proceso continuo en dos etapas. En la primera etapa, se lleva a cabo el tratamiento térmico en condiciones catalizadas por ácido, seguido por compresión con o sin la presencia de un eluyente, proporcionando una fracción de hemicelulosa. En la segunda etapa. La extracción con disolvente ácido, lavado y compresión proporcionan una corriente rica en lignina y celulosa reactiva relativamente pura. Puede ocurrir la hidrólisis catalizada por ácido de la hemicelulosa mediante autohidrólisis o con catalizador ácido añadido o cualquier combinación de los mismos dependiendo de la materia prima.

Un proceso preferido de la invención incluye las etapas de preparación de la alimentación, precalentamiento, calentamiento y adición de catalizador, pretratamiento, lavado, adición de disolvente, extracción con disolvente, retirada de lignina, recuperación de biomasa y recuperación de etanol de la celulosa purificada.

La siguiente descripción es una realización, la invención puede tener otras realizaciones.

#### **Etapa 1- Preparación de la alimentación**

Se recibe la biomasa 10, se almacena, limpia y tritura. La humedad de la biomasa puede ajustarse al intervalo deseado de 30-60 % en esta etapa.

#### **Etapa 2- Precalentamiento**

5 Se precalienta o preaplica vapor a la biomasa preparada con vapor vivo 20 a presión atmosférica en un depósito de precalentamiento y acondicionamiento o mantenimiento 30 a una temperatura de hasta 100 °C, y preferiblemente de 85 a 95 °C durante 10 a 60 minutos. Se lleva a cabo el calentamiento para retirar aire y ajustar un contenido de humedad de la biomasa lignocelulósica de entre 30 y 60 %. Se añaden vapor y/o agua caliente. Se ventila el aire del depósito 30 a través de un respiradero 35.

### Etapa 3- Calentamiento y adición de catalizador

10 Se comprime la biomasa calentada en un dispositivo de tornillo helicoidal modular 40 para retirar el aire a través de un respiradero 50. Los ácidos grasos, resinas, ésteres u otros compuestos pueden salir del dispositivo MSD en este punto (no mostrado en el diagrama). Se alimenta entonces la biomasa a un tubo de flujo ascendente a presión 70. El tubo de flujo ascendente 70 se dimensiona para proporcionar un tiempo de retención de 2 a 15 min. El contenido de materia seca de la biomasa varía de 30 a 50 % antes de la adición de vapor y catalizador, si es necesario.

Se calienta adicionalmente la biomasa en el tubo de flujo ascendente 70 a una temperatura de pretratamiento de 150 a 200 °C mediante inyección directa de vapor 60 o mediante vapor indirecto 61 en una sección encamisada del tubo de flujo ascendente.

15 Si es necesario, se combinan ácidos minerales o gases ácidos 65 con la biomasa, en una cantidad de 0 a 5 % de la masa seca de la biomasa, para catalizar la retirada de hemicelulosa y activar la celulosa. La adición del ácido 65 se realiza mediante un conjunto de una o más boquillas a lo largo de la longitud del tubo de flujo ascendente.

La biomasa tratada se mueve a lo largo del tubo de flujo ascendente con la ayuda de un transportador de tornillo helicoidal/mezclador y se descarga en el reactor de pretratamiento 80.

### 20 Etapa 4- Pretratamiento

Se descarga la biomasa precalentada y acidificada del tubo de flujo ascendente 70 al reactor de pretratamiento 80. Se dimensiona el reactor de pretratamiento para permitir un tiempo de residencia de hasta 2 horas.

Se descarga continuamente la biomasa pretratada del reactor de pretratamiento a un segundo dispositivo de tornillo helicoidal modular a presión 100.

### 25 Etapa 5- Etapa de lavado

30 Se mezcla la biomasa a presión, aún a la presión del reactor de pretratamiento, con el agua de lavado 90 a medida que sale del reactor de pretratamiento 80. Se comprime el agua 90 de la biomasa a medida que pasa a través del dispositivo de tornillo helicoidal modular 100, aún a presión. El término dispositivo de tornillo helicoidal modular o dispositivo de lavado a contracorriente pretende describir en general una máquina que usa la presión u otro medio para separar sólidos de líquidos o aire de sólidos. Sin embargo, se contempla que la separación de sólido de líquido y/o de aire de sólido pueda lograrse con diversos tipos diferentes de máquinas que sean adecuadas para llevar a cabo esta función. Puede añadirse también agua 90 adicional a lo largo del dispositivo de compresión 100 para conseguir una mayor extracción de la hemicelulosa 110. La temperatura del agua de lavado puede variar desde temperatura ambiente hasta 100 °C o más para satisfacer los requisitos de presión. En esta etapa de lavado, se retira una gran fracción de la hemicelulosa 110. La eficacia de retirada de hemicelulosa puede variar de 50 a 90 % o más. En una realización preferida, la hemicelulosa se retira de tal modo que el xilano y xilosa medidos como xilosa en la celulosa deslignificada estén entre 4 y 10 %, lo más preferiblemente  $6 \pm 1\%$ .

### Etapa 6- Adición de disolvente

40 El contenido de materia seca de la biomasa es de aproximadamente 30 a 60 % antes de la adición de disolvente e inyección de vapor.

45 Después de lavar y comprimir, se alimenta la biomasa a presión pretratada a una temperatura de 30 a 100 °C o más desde el dispositivo de tornillo helicoidal modular 100 a un segundo tubo de flujo ascendente 140 equipado con un transportador de tornillo helicoidal/mezclador. En el segundo tubo de flujo ascendente 140, se recalienta la biomasa con una combinación de vapor indirecto 116 o vapor directo 115 a una temperatura de 180 a 200 °C. El tiempo de residencia en el segundo tubo de flujo ascendente 140 puede variar de 5 a 15 minutos. La presión del segundo tubo de flujo ascendente 140 depende del tipo de disolvente usado y de la composición del disolvente. Se inyecta un disolvente 130 tal como etanol en el segundo tubo de flujo ascendente 140 a presión a través de una o más boquillas y se combina con la biomasa a medida que pasa a través del segundo tubo de flujo ascendente 140. Se inyecta un disolvente 130 tal como etanol al 40 a 60 % en agua en el segundo tubo de flujo ascendente 140. La relación de disolvente a biomasa de materia seca es de 2:1 a 10:1. Pueden añadirse también ácidos minerales 120 u otros catalizadores ácidos adecuados al segundo tubo de flujo ascendente 140 para ayudar a la hidrólisis y disolución de lignina de la biomasa. Se combina la biomasa pretratada con el disolvente 130 y catalizador y se descarga del segundo tubo de flujo ascendente 140 en un reactor de extracción con disolvente 150.

### Etapa 7- Extracción con disolvente

Se diseña el reactor de extracción con disolvente 150 para tener un tiempo de retención de 15 minutos a 2 horas.

Durante la etapa de extracción con disolvente, se disuelve de aproximadamente 80 a 90 % de la lignina y entra en la fase de disolvente.

5 A la salida del reactor de extracción, se añade una cantidad de disolvente para ayudar a lavar la biomasa del reactor y para preparar la biomasa para la separación de lignina en la etapa 7. Se descargan disolvente y biomasa del reactor a presión en un lavador de tornillo helicoidal modular/a contracorriente 160.

#### Etapa 8- Retirada de lignina

10 Se comprime la biomasa diluida y se extrae con lavado de disolvente 170 en el lavador de tornillo helicoidal modular/a contracorriente 160 o algo similar para conseguir lo mismo. Se retira de aproximadamente 95 a 99 % de la lignina solubilizada de la biomasa, junto con algo de hemicelulosa residual, extractos y otros componentes. Se envía la corriente de lavado al proceso de recuperación de disolvente 180. Preferiblemente, la evaporación/recuperación del suficiente etanol para evitar la precipitación de lignina, seguido de una rápida descompresión/caída de temperatura mediante un secador por pulverización, conduce a la precipitación y recuperación de lignina (fase sólida) y la recuperación del etanol restante (fase vaporizada/vapor). Preferiblemente, la biomasa lavada resultante  
15 tiene un contenido de celulosa de 75 a 95 %, y más preferiblemente de aproximadamente 80 %.

#### Etapa 9- Recuperación de biomasa

Se pasa rápidamente la biomasa lavada a presión a un ciclón 190. Se recuperan los vapores de disolvente 200 del ciclón. La celulosa purificada 240 con bajos niveles de disolvente residual y lignina puede enviarse a las etapas de hidrólisis y fermentación.

#### 20 Etapa 10- Recuperación de etanol de la celulosa purificada

Se lava la celulosa purificada a presión atmosférica en un lavador de tornillo helicoidal modular/a contracorriente 210 con agua de lavado 220 para retirar y recuperar el disolvente 230 restante en la fase sólida, proporcionando un producto de celulosa exento de disolvente puro. Preferiblemente, el producto de celulosa tiene solo de 5 a 8 % de lignina restante.

#### 25 Referencias

- (1) Shapouri H *et al.* (1995), Informe 721 del USDA "Estimating the net energy balance of corn ethanol".
- (2) Shapouri H *et al.* (2002) Informe 813 del USDA "The Energy Balance of corn ethanol: an update.
- (3) Chow J *et al.* (2003) Science, 302, 1528-1531 "Energy resources and global development.
- 30 (3) Wald ML, Barrionuevo A (2007) New York Times, 7 de abril, "The Energy challenge: A Renewed push for ethanol, without the corn".
- (4) Greeg D (2008) Biocycle, 49, 11-47. "Commercializing cellulosic ethanol".
- (5) Hill J *et al.* (2006) Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 103, 11206-11210. "Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels".
- (6) Farrell AE *et al.* (2006) Science, 311, 506-S08. "Ethanol can contribute to energy and environmental goals".
- 35 (7) Somerville C (2007) Current Biology, 17, 115-119. "Biofuels".
- (8) Schuetzle D *et al.* (2007) "Western Governors' Association. Alcohol fuels from biomass-Assessment of production technologies".
- (9) Chum L, Overend R (2002) Fuel Processing technology, 71, 187-195. "Biomass and renewable fuels".
- (10) Wyman CE (1996) Taylor & Francis: Washington DC, USA, "Handbook on bioethanol: production and  
40 utilization".
- (11) Delmer DP, Amor Y (1995) Plant Cell, 7, 987-1000. "Cellulose biosynthesis".
- (12) Morohoshi N (1991) en "Wood and cellulosic chemistry"; Hon, D.N.S, Shiraishi, N., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: Nueva York, EE.UU., "Chemical characterization of wood and its components".
- 45 (14) Ha MA *et al.* (1998) Plant J. 1998, 16, 183-190. "Fine structure in cellulose microfibrils: NMR evidence from onion and quince".

- (15) Palmqvist E, Hahn-Hägerdal B (2000) Bioresource Technol., 74,25-33. "Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: Inhibitors and mechanisms of inhibition".
- (16) De Vrije T *et al.* (2002) International journal of hydrogen energy, 27, 1381-1390. "Pretreatment of miscanthus for hydrogen production by *Thermotoga elfii*."
- 5 (17) Galbe M, Zacchi G (2002) Appl. Microbiol. Biotechnol. 59618-628. "A review of the production of ethanol from softwood".
- (18) Torget R *et al.* (1991) Bioresource Technol., 35, 239-246. "Dilute sulfuric acid pretreatment of hardwood bark".
- (19) Donghai S *et al.* (2006) Chinese J. Chem. Eng., 14, 796-801. "Effects of different pretreatment modes on the enzymatic digestibility of com leaf and com stalk".
- 10 (20) Sun Y, Cheng J (2002) Bioresources Technol., 83, 1-11. "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review".
- (21) McMillan JD (1994) en "Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production"; Himmel, M.E., Baker, J.O., Overend, R.P., Eds.; ACS: Washington DC, EE.UU., 1994; pág. 2 92-324. "Pretreatment of lignocellulosic biomass".
- 15 (22) Fan L *et al.* (1982) Adv. Biochem. Eng. Biotechnol., 23, 158-183. "The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis".
- (23) Mosier N *et al.* (2005) Bioresources Technol., 96, 673-686. "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass".
- (24) Henley RG *et al.* (1980) Enzyme Microb. Tech., 2, 206-208. "Enzymatic saccharification of cellulose in membrane reactors".
- 20 (25) Berlin A *et al.* (2006) J. Biotechnol., 125, 198-209. "Inhibition of cellulase, xylanase and beta-glucosidase activities by softwood lignin preparations".
- (26) Chandra R *et al.* (2007) Adv. Biochem. Eng. Biotechnol., 108, 67-93. "Substrate pretreatment: The key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics?"
- 25 (27) Kassim EA, El-Shahed AS (1986) Agr. Wastes, 17,229-233. "Enzymatic and chemical hydrolysis of certain cellulosic materials".
- (28) Xu Z *et al.* (2007) Biomass Bioenerg. 2007, 31, 162-167. "Enzymatic hydrolysis of pretreated soybean straw".
- (29) Vaccarino C *et al.* (1987) Biol. Waste, 20, 79-88. "Effect of SO<sub>2</sub>NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pretreatments on the degradability and cellulase digestibility of grape marc".
- 30 (30) Silverstein RA *et al.* (2007) Bioresource Technol., 2007,98, 3000-3011. "A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks".
- (31) Zhao X *et al.* (2007) Bioresource Technol., 99, 3729-3736. "Comparative study on chemical pretreatment methods for improving enzymatic digestibility of crofton weed stem".
- (32) Gaspar M *et al.* (2007) Process Biochem., 2007,42, 1135-1139. "Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production".
- 35 (33) Saha BC, Cotta MA (2006) Biotechnol. Progr., 22, 449-453. "Ethanol production from alkaline peroxide pretreated enzymatically saccharified wheat straw".
- (34) Saha BC, Cotta MA (2007) Enzyme Microb. Tech., 41, 528-532. "Enzymatic saccharification and fermentation of alkaline peroxide pretreated rice hulls to etanol".
- 40 (35) Mishima D *et al.* (2006) Bioresource Technol. 2006, 97, 2166-2172. "Comparative study on chemical pretreatments to accelerate enzymatic hydrolysis of aquatic macrophyte biomass used in waterpurification processes".
- (36) Sun XF *et al.* (2005) Carbohydr. Res., 340, 97-106. "Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw".
- 45 (37) Chum HL (1985) Solar Energy Research Institute: Golden, Colorado, 1-64. "Evaluation of pretreatments of biomass for enzymatic hydrolysis of cellulose".
- (38) Taherzadeh MJ, Karimi K (2007) Bioresources, 2, 472-499. "Process for ethanol from lignocellulosic materials I: Acid-based hydrolysis processes".

- (39) Ruiz E *et al.* (2008) Enzyme Microb. Tech., 42, 160-166. "Evaluation of steam explosion pretreatment for enzymatic hydrolysis of sunflower stalks".
- (40) Ballesteros M *et al.* (2004) Process Biochem., 39, 1843-1848. "Ethanol from lignocellulosic materials by a simultaneous saccharification and fermentation process (SFS) with *Kluyveromyces marxianus* CECT 10875".
- 5 (41) Negro MJ *et al.* (2003) Appl. Biochem. Biotechnol., 105,87-100. "Hydrothermal pretreatment conditions to enhance ethanol production from poplar biomass".
- (42) Kurabi A *et al.* (2005) Appl. Biochem. Biotechnol., 121-124. "Enzymatic hydrolysis of steam exploded and ethanol organosolv-pretreated Douglas-fir by novel and comercial fungal cellulases".
- 10 (43) Varga E *et al.* (2004) Appl. Biochem. Biotechnol., 509-523. "Optimization of steam pretreatment of com stover to enhance enzymatic digestibility".
- (44) Eklund R (1995) Bioresource Technol., 52, 225-229. "The influence of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> impregnation of willow prior to steam pretreatment".
- (45) Yang B, Wyman CE (2004) Biotechnol. Bioeng., 86, 88-95. "Effect of xylan and lignin removal by batch and flowthrough pretreatment on the enzymatic digestibility of corn stover cellulose".
- 15 (46) Alizadeh H *et al.* (2005) Appl. Biochem. Biotechnol., 124, 1133-41. "Pretreatment of switchgrass by ammonia fiber explosion (AFEX)".
- (47) Chundawat SP *et al.* (2007) Biotechnol. Bioeng., 96, 219-231. "Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility".
- 20 (48) Eggeman T, Elander RT. (2005) Bioresource Technol., 96, 2019-2025. "Process and economic analysis of pretreatment technologies".
- (49) Taherzadeh MJ, Karimi K (2007) BioResources, 2, 707-738. "Enzymatic-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review".
- (50) Neely WC (1984) Biotechnol. Bioeng., 26, 59-65. "Factors affecting the pretreatment of biomass with gaseous ozone".
- 25 (51) Vidal PF, Molinier J (1988) Biomass, 16,1-17. "Ozonolysis of Lignin – Improvement of in vitro digestibility of poplar sawdust".
- (52) Azzam AM (1989) J. Environ. Sci. Heal., 24, 421-433. "Pretreatment of cane bagasse with alkaline hydrogen peroxide for enzymatic hydrolysis of cellulose and ethanol fermentation".
- 30 (53) Katzen R *et al.* (1995) en "The Alcohols Textbook"; Lyons, T.P., Murtagh, IE., Kelsall, D.R., Eds.; Nottingham University Press, 37-46. "Use of cellulosic feedstocks for alcohol production".
- (54) Araque E *et al.* (2007) Enzyme Microb.Tech., 43, 214-219. "Evaluation of organosolv pretreatment for the conversion of *Pinus radiata* D. Don to ethanol".
- (55) Itoh H *et al.* (2003) J. Biotechnol., 103, 273-280. "Bioorganosolve pretreatments for simultaneous saccharification and fermentation of beech wood by ethanolysis and White rot fungi".
- 35 (56) Pan X *et al.* (2006) Biotechnol. Bioeng., 94, 851-861. "Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process: optimization of process yields".
- (57) Arato C *et al.* (2005) Appl. Biochem. Biotechnol. 2005, 123, 871-882. "The lignol approach to biorefining of woody biomass to produce ethanol and chemicals".
- 40 (58) Muurinen E (2000) University of Oulu, Finlandia, ISBN 951-42-5661-1. "Organosolv pulping-A review and distillation study related to peroxyacid pulping". <http://herkules.oulu.fi/isbn9514256611/isbn9514256611.pdf>
- (59) Pasner L, Chang PC (1983) patente de EE.UU. 4.409.032
- (60) Pasner L, Chang PC (1984) patente de EE.UU. 4.470.851
- (61) Lora JH *et al.* (1988) patente de EE.UU. nº 4.764.596, publicación internacional WO 93/15261
- (62) Van Heiningen ARP (1996) patente de EE.UU. nº 08/6215096, publicación internacional WO 97/36040
- 45 (63) Pye EK (2002) patente de EE.UU. nº 2002/0069987



(64) Petrus L (2007) patente de EE.UU. nº 2007/0034345 A1

(65) Yang B, Wyman CE (2001) Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2, 26-40. "Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol".

**Cláusulas no limitantes**

1. Un proceso para producir celulosa reactiva a partir de biomasa lignocelulósica que tiene un contenido de hemicelulosa y un contenido de lignina, que comprende las etapas de:
  - (a) pretratar la biomasa lignocelulósica con vapor,
  - 5 (b) mantener la biomasa lignocelulósica a una presión equivalente a una presión de vapor saturado a una primera temperatura preseleccionada hasta conseguir el grado preseleccionado de hidrólisis de hemicelulosa;
  - (c) comprimir la biomasa pretratada a presión para retirar de 80 a 90 % del hidrolizado de hemicelulosa, obteniéndose biomasa extraída pretratada;
  - 10 (d) poner en contacto la biomasa extraída pretratada con un disolvente para hidrolizar y disolver la lignina en la biomasa extraída pretratada;
  - (e) mantener la biomasa extraída pretratada en contacto con el disolvente durante un periodo de tiempo seleccionado a una segunda temperatura preseleccionada;
  - (f) lavar la mezcla de biomasa pretratada a presión con disolvente adicional para retirar la lignina de la mezcla de biomasa pretratada y obtener una biomasa lavada con disolvente;
  - 15 (g) someter la biomasa lavada con disolvente a descompresión explosiva para obtener una corriente de celulosa purificada y una corriente de vapor; y
  - (h) recoger la corriente de celulosa purificada y recuperar el disolvente en la corriente de vapor.
2. El proceso de la cláusula 1, en el que se añade un catalizador ácido a la biomasa lignocelulósica durante la etapa de mantenimiento de la biomasa lignocelulósica a presión.
- 20 3. El proceso de la cláusula 1, en el que se añade un eluyente a la biomasa pretratada durante la etapa de compresión de la biomasa pretratada.
4. El proceso de la cláusula 1, en el que se pone en contacto un catalizador ácido con la biomasa extraída pretratada y se mantiene durante el periodo de tiempo seleccionado.
- 25 5. El proceso de la cláusula 1, en el que se descarga la biomasa lavada con disolvente a presión en un lavador a contracorriente a presión para lavar la lignina de la biomasa lavada con disolvente, obtener una biomasa con un contenido de celulosa de 75 a 95 % y recuperar el disolvente.
6. El proceso de la cláusula 5, en el que el contenido de celulosa es de aproximadamente 80 %.
7. El proceso de la cláusula 1, en el que la biomasa lavada con disolvente se descomprime rápidamente en un sistema de recuperación y se pasa rápidamente a un separador ciclónico para retirar los disolventes volátiles por vaporización y recuperar una corriente de celulosa purificada, y se lava la corriente de celulosa con agua para retirar y recoger el disolvente adicional.
- 30 8. El proceso de la cláusula 1, en el que se lava la corriente de celulosa purificada con agua para purificación adicional de la corriente de celulosa y recuperación de disolvente adicional.
9. El proceso de la cláusula 1, en el que el disolvente se selecciona del grupo consistente en alcohol, cetonas y trietilenglicol.
- 35 10. El proceso de la cláusula 9, en el que el alcohol es metanol, etanol o butanol.
11. El proceso de la cláusula 1, en el que la primera temperatura preseleccionada es de 150 a 200° C.
12. El proceso de la cláusula 1, en el que la primera temperatura preseleccionada es de 160 a 180 °C.
- 40 13. El proceso de la cláusula 1, en el que la etapa inicial de precalentamiento con vapor se lleva a cabo antes de pretratar la biomasa lignocelulósica y el precalentamiento se lleva cabo a una temperatura preseleccionada de hasta 100 °C durante un periodo de 10 a 60 minutos para retirar el aire y ajustar el contenido de humedad de la biomasa lignocelulósica a entre 30 y 60 %.
14. El proceso de la cláusula 4, en el que el catalizador ácido es hasta un 5 % de la masa seca de la biomasa extraída pretratada.
- 45 15. El proceso de la cláusula 14, en el que el catalizador ácido es ácido sulfúrico.
16. El proceso de la cláusula 3, en el que el eluyente es una solución que incluye agua.

17. El proceso de la cláusula 1, en el que el disolvente se añade a una relación de 2:1 a 10:1 en comparación con el contenido sólido de la biomasa extraída pretratada.
18. El proceso de la cláusula 17, en el que la relación es de 4:1 a 7:1.
- 5 19. El proceso de la cláusula 1, en el que la segunda temperatura preseleccionada es de 180 a 200 °C y el periodo de tiempo seleccionado es de 20 minutos a 2 horas.
20. El proceso de la cláusula 1, en el que la etapa de compresión de la biomasa pretratada se controla de tal modo que la corriente de celulosa purificada tenga entre 4 y 10 % de contenido del azúcar xilosa como monómero o polímeros del mismo.
- 10 21. El proceso de la cláusula 1, en el que la etapa de compresión de la biomasa pretratada se controla de tal modo que la corriente de celulosa purificada tenga un  $6 \pm 1$  % de contenido del azúcar xilosa como monómero o polímeros del mismo.
22. El proceso de la cláusula 1, en el que la etapa de extracción con disolvente y lavado de la mezcla de biomasa tratada se controla para conseguir un contenido de lignina de 5 a 8 % en la corriente de celulosa purificada.
- 15 23. El proceso de la cláusula 19, en el que la etapa de extracción con disolvente y lavado de la mezcla de biomasa pretratada se controla para conseguir un contenido de lignina de 5 a 8 % en la corriente de celulosa purificada.
24. El proceso de la cláusula 2, en el que el catalizador ácido es hasta un 5 % de la masa seca de la biomasa lignocelulósica.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir celulosa reactiva a partir de biomasa lignocelulósica que tiene un contenido de hemicelulosa y un contenido de lignina, que comprende las etapas de:
- (a) pretratar la biomasa lignocelulósica con vapor;
- 5 (b) mantener la biomasa lignocelulósica a una presión equivalente a una presión de vapor saturado a una primera temperatura preseleccionada hasta conseguir un grado preseleccionado de hidrólisis de hemicelulosa;
- (c) comprimir la biomasa pretratada a presión para retirar de 80 a 90 % del hidrolizado de hemicelulosa, obteniéndose biomasa extraída pretratada;
- 10 (d) poner en contacto la biomasa extraída pretratada con un disolvente para hidrolizar y disolver la lignina en la biomasa extraída pretratada;
- (e) mantener la biomasa extraída pretratada en contacto con el disolvente durante un periodo de tiempo seleccionado a una segunda temperatura preseleccionada;
- (f) lavar la mezcla de biomasa pretratada a presión con disolvente adicional para retirar la lignina de la mezcla de biomasa pretratada y obtener una biomasa lavada con disolvente;
- 15 (g) someter la biomasa lavada con disolvente a descompresión explosiva para obtener una corriente de celulosa purificada y una corriente de vapor; y
- (h) recoger la corriente de celulosa purificada y recuperar el disolvente en la corriente de vapor.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que se añade un catalizador ácido a la biomasa lignocelulósica durante la etapa de mantenimiento de la biomasa lignocelulósica a presión, en el que opcionalmente el catalizador ácido es hasta un 5 % de la masa seca de la biomasa lignocelulósica.
- 20 3. El proceso de la reivindicación 1, en el que se añade un eluyente a la biomasa pretratada durante la etapa de compresión de la biomasa pretratada, en el que el eluyente es una solución que incluye agua.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que se pone en contacto un catalizador ácido con la biomasa extraída pretratada y se mantiene durante el periodo de tiempo seleccionado, en el que opcionalmente el catalizador ácido es hasta un 5 % de la masa seca de la biomasa extraída pretratada, y en el que preferiblemente el catalizador ácido es ácido sulfúrico.
- 25 5. El proceso de la reivindicación 1, en el que la biomasa lavada con disolvente se descarga a presión en un lavador a presión a contracorriente para lavar la lignina de la biomasa lavada con disolvente y obtener una biomasa con un contenido de celulosa de 75 a 95 % y para recuperar el disolvente, en el que preferiblemente el contenido de celulosa es de aproximadamente 80 %.
- 30 6. El proceso de la reivindicación 1, en el que la biomasa lavada con disolvente se descomprime rápidamente en un sistema de recuperación y se pasa rápidamente a un separador ciclónico para retirar los disolventes volátiles por vaporización y recuperar una corriente de celulosa purificada, se lava la corriente de celulosa con agua para retirar y recoger el disolvente adicional.
- 35 7. El proceso de la reivindicación 1, en el que se lava la corriente de celulosa purificada con agua para purificación adicional de la corriente de celulosa y recuperación adicional de disolvente.
8. El proceso de la reivindicación 1, en el que se selecciona el disolvente del grupo consistente en alcohol, cetonas y trietilenglicol, en el que preferiblemente el alcohol es metanol, etanol o butanol.
9. El proceso de la reivindicación 1, en el que:
- 40 (1) la primera temperatura preseleccionada es de 150 a 200 °C; o
- (2) la primera temperatura preseleccionada es de 160 a 180 °C.
10. El proceso de la reivindicación 1, en el que se lleva a cabo una etapa inicial de precalentamiento con vapor antes de pretratar la biomasa lignocelulósica, y el precalentamiento se lleva a cabo a una temperatura preseleccionada de hasta 100 °C durante un periodo de 10 a 60 minutos para retirar el aire y ajustar el contenido de
- 45 humedad de la biomasa lignocelulósica a entre 30 y 60 %.
11. El proceso de la reivindicación 1, en el que se añade disolvente a una relación de 2:1 a 10:1 en comparación con el contenido de sólidos de la biomasa extraída pretratada, en el que preferiblemente la relación es de 4:1 a 7:1.

12. El proceso de la reivindicación 1, en el que la segunda temperatura preseleccionada es de 180 a 200 °C y el periodo de tiempo seleccionado es de 20 minutos a 2 horas, en el que opcionalmente la etapa de extracción con disolvente y lavado de la mezcla de biomasa pretratada se controla para conseguir un contenido de lignina de 5 a 8 % en la corriente de celulosa purificada.
- 5 13. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa de compresión de la biomasa pretratada se controla de tal modo que la corriente de celulosa purificada tiene entre 4 y 10 % de contenido del azúcar xilosa como monómero o polímeros del mismo.
- 10 14. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa de compresión de la biomasa pretratada se controla de tal modo que la corriente de celulosa purificada tiene un  $6 \pm 1$  % de contenido del azúcar xilosa como monómero o polímeros del mismo.
15. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa de extracción con disolvente y lavado de la mezcla de biomasa pretratada se controla para conseguir un contenido de lignina de 5 a 8 % en la corriente de celulosa purificada.

Figura 1

