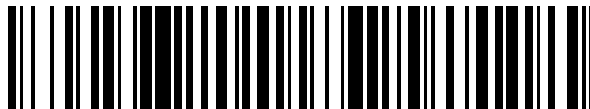


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 394**

21 Número de solicitud: 201331029

51 Int. Cl.:

D21C 3/20 (2006.01)

C08J 3/09 (2006.01)

C13K 1/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

08.07.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

09.02.2015

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070533

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
SERRANO, 117
28006 MADRID ES**

72 Inventor/es:

**MORALES DE LA ROSA, Silvia;
GARCÍA FIERRO, José Luis y
CAMPOS MARTÍN, José Miguel**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **Procedimiento de hidrólisis de biomasa lignocelulósica**

57 Resumen:

Procedimiento de hidrólisis de biomasa lignocelulósica.

El objeto de la invención es un procedimiento de hidrólisis de biomasa lignocelulósica que comprende una etapa de pretratamiento mediante líquidos iónicos y un posterior tratamiento de hidrólisis con reactivos ácidos. Mediante el procedimiento de la invención se ha comprobado que se aumenta la velocidad de la hidrólisis entre 2 y 8 veces dependiendo de la temperatura y de la concentración de ácido y tipo de ácido utilizado en la hidrólisis.

ES 2 528 394 A1

DESCRIPCIÓN

SECTOR Y OBJETO DE LA INVENCION

La invención se encuadra en el sector del aprovechamiento de la biomasa como fuente para la producción de biocombustibles y productos químicos.

- 5 El objeto de la invención es un procedimiento de hidrólisis de biomasa lignocelulósica que comprende una etapa de pretratamiento mediante líquidos iónicos y un posterior tratamiento de hidrólisis con reactivos ácidos.

Mediante el procedimiento de la invención se ha comprobado que se aumenta la velocidad de la hidrólisis entre 2 y 8 veces dependiendo de la temperatura y de la concentración de ácido y tipo de ácido utilizado en la hidrólisis.

ESTADO DE LA TÉCNICA

La biomasa como energía renovable es una fuente abundante para producción de biocombustibles y productos químicos valiosos. Uno de los obstáculos más importantes es tener un procedimiento de hidrólisis rentable de la biomasa lignocelulósica. La obtención eficiente de azúcares a partir de los componentes de la biomasa lignocelulósica es una de las operaciones básicas de entrada en una biorefinería. La estructura de la biomasa lignocelulósica la hace muy recalcitrante a la hidrólisis para la obtención de sus componentes, siendo la celulosa el componente más difícil de hidrolizar, debido a que los enlaces β -glicosídicos de los monómeros contenidos en la biomasa están fuertemente protegidos por una estructura hermética de cadenas de microfibras de celulosa, haciendo difícil la hidrólisis. Por esta razón la hidrólisis requiere de unas condiciones de reacción que implican el uso de tiempos de reacción muy largos o temperaturas de reacción muy severas. (Y. Sun, J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresour. Technol.*, 83 (2002) 1-11).

Por esta razón, se necesita la utilización de métodos de pretratamiento que permitan acceder a los componentes de la biomasa lignocelulósica para favorecer su reactividad y poder obtener los productos deseados de forma eficiente. Se describe en la bibliografía una gran variedad de procesos de tratamientos que incluyen procesos físicos, químicos y biológicos (P. Kumar, D.M. Barrett, M.J. Delwiche, P. Stroeve, *Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 3713-372).

El descubrimiento de la capacidad de disolución de la biomasa lignocelulósica en líquidos iónicos (US2003/0157351, US2004/0038031, WO2005/017001) ha supuesto un nuevo impulso a los procesos de hidrólisis de biomasa lignocelulósica, porque al estar en disolución se puede acceder de una forma más eficiente a los enlaces a hidrolizar. En una primera aproximación, se propuso la adición de ácidos fuertes esta disolución de biomasa en líquidos iónicos para realizar la hidrólisis en este medio (US2012/0116068WO2007/101812WO2007/101813, WO2009/030949, WO2009/030950), pero el rendimiento a azúcares no era muy grande, además se perdía parte de la biomasa en forma de ácidos húmicos. Para superar este inconvenientes se propuso la adición de pequeñas cantidades de agua durante la reacción para desplazar la formación de productos a azúcares (WO2011002660). Operando de esta forma se pudo alcanzar un rendimiento a los productos deseados muy elevados, pero los azúcares obtenidos son muy difíciles de separar del líquido iónico empleado, lo que dificulta el uso del producto en etapas posteriores del proceso, y además es necesario la recuperación prácticamente de todo el líquido iónico para que el proceso sea rentable.

45 Así pues, la técnica actual necesita disponer de un nuevo procedimiento basado en el uso de líquidos iónicos y ácidos que permitan la hidrólisis de biomasa lignocelulósica de forma rápida y eficiente, y que además permita que se prepare de forma sencilla el líquido iónico.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento de hidrólisis de biomasa lignocelulósica que comprende las siguientes etapas:

a) pretratamiento mediante un líquido iónico

5 b) tratamiento con reactivos ácidos.

La etapa de pretratamiento consiste en un primer paso de disolución de la biomasa con el líquido iónico, seguido secuencialmente de una precipitación con un disolvente polar.

10 La biomasa lignocelulósica a tratar se selecciona entre celulosa o materiales enriquecidos con celulosa, derivados de la celulosa, hemicelulosa, materiales procedentes de algodón, lino, paja, bacterias, madera, bagazo y polisacáridos.

Particularmente, los derivados de la celulosa se seleccionan entre éteres de celulosa tales como metilcelulosa y carboximetilcelulosa, ésteres de celulosa tales como acetato de celulosa, butirato de celulosa y nitrato de celulosa y los polisacáridos se seleccionan entre almidón, glucógeno, dextrano, tunicina, policondensados de fructosa, sacarosa, quitina y ácido algínico.

15 La biomasa lignocelulósica se trata con un líquido iónico que se selecciona entre una sal con un catión orgánico o una sal fundida hidratada. En una realización preferida del procedimiento objeto de la invención, el líquido iónico es una sal de imidazolio sustituido en las posiciones 1 y 3 que tiene un anión que se selecciona entre haluro, sulfato, formiato o acetato. En una realización aún más preferida, el líquido iónico es cloruro de 1-etil-3 metilimidazolio.

20 En un modo de realización particular, el pretratamiento se efectúa mediante contacto de la biomasa lignocelulósica con el líquido iónico durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 segundo y 48 h a una temperatura comprendida entre el punto de fusión del líquido iónico y 200 °C, y a una proporción de cantidad de biomasa en el líquido iónico entre el 1 % y el 100 % en peso del líquido iónico empleado como disolvente.

25 Particularmente, el pretratamiento se efectúa a una temperatura comprendida entre 77°C y 200°C cuando el líquido iónico empleado es cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio.

En sucesivo modos de realización del procedimiento objeto de la invención:

30 - el disolvente polar para la precipitación de la biomasa lignocelulósica se selecciona entre agua, alcoholes, aldehídos, cetonas, glicoles o combinaciones de estos compuestos y preferentemente es agua.

- el disolvente polar es un alcohol alifático de cadena carbonada C1 a C5.

-el disolvente polar es un alcohol cicloalifático que se selecciona entre ciclohexanol y ciclooctanol.

35 - el disolvente polar es un alcohol aromático que se selecciona entre 1-feniletanol y 2-feniletanol.

- el disolvente polar es un aldehído que se selecciona entre formaldehído, acetaldehído, propanal, butanal y pentanal.

- el disolvente polar es una cetona de cadena carbonada C3-C8.

40 - el disolvente polar es un glicol que se selecciona entre etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol y tripropilenglicol,

llevándose a cabo la precipitación mediante la adición del disolvente polar en una proporción disolvente polar/ líquido iónico comprendida entre 0.05:1 y 50:1.

En cuanto al tratamiento con reactivos ácidos, se efectúa poniendo en contacto la biomasa lignocelulósica pretratada con un ácido que se selecciona entre ácidos que contienen un halógeno, ácidos que contienen azufre, ácidos que contienen nitrógeno, ácidos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos carboxílicos halogenados, ácidos aromáticos, ácidos alcanosulfónicos y ácidos aromático sulfónicos.

En un modo de realización preferido, el ácido tiene una constante de disociación $pK_a < 2.5$ y se selecciona entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido 4-metil fenilsulfónico.

Descripción detallada de la invención

Se presenta como alternativa a los métodos del estado de la técnica un procedimiento que comprende un pretratamiento consistente en la disolución de la lignocelulosa y su posterior precipitación, lo que produce un cambio de la estructura de las fibras de la celulosa que permite un acceso más fácil de los reactivos y catalizadores. Se ha demostrado que cuando se hace un pretratamiento de la biomasa mediante disolución/precipitación con un líquido iónico se produce un aumento de la velocidad de hidrólisis de forma muy notable.

Se ha comprobado que cuando se compara el rendimiento entre productos de hidrólisis de una celulosa sin tratar y de una celulosa sometida a un pretratamiento de disolución en líquido iónico y precipitación se aumenta la velocidad de hidrólisis entre 2 y 8 veces dependiendo de la temperatura y de la concentración y tipo de ácido. El efecto es más evidente cuanto más suaves sean las condiciones de reacción, es decir menor temperatura y concentración de ácido.

El tratamiento de la biomasa se realiza mediante su disolución en un líquido iónico. Un líquido iónico es una sal que tiene un punto de fusión alrededor o menor de 100 °C. Existe una gran variedad de líquidos iónicos que se encuentran descritos en la bibliografía (H. Wang, G. Gurau, R.D. Rogers, Ionic liquid processing of cellulose, Chem. Soc. Rev., 41 (2012) 1519-1537) que se pueden utilizar en la disolución de biomasa lignocelulósica. Se pueden emplear tanto líquidos iónicos orgánicos como inorgánicos, así se pueden citar por ejemplo los líquidos iónicos formados por un catión orgánico o una sal fundida hidratada. Se pueden citar como los más adecuados los líquidos iónicos basados en sales de imidazolio sustituido en las posiciones 1 y 3 que tiene un anión de pequeño tamaño por ejemplo haluros, sulfatos, formiato o acetato.

El procedimiento de disolución se realiza por adición de la biomasa al seno del líquido iónico deseado a una temperatura determinada. La disolución se puede realizar a una temperatura entre la temperatura de fusión del líquido iónico y 200 °C. Dada la gran variedad de líquidos iónicos que se pueden utilizar, el rango de temperaturas de fusión de los mismos oscila entre -20°C (acetato de 1-etil-3-metilimidazolio) y 100°C.

Para favorecer el proceso de disolución se puede, de forma opcional, agitar la mezcla del líquido iónico y la biomasa. La disolución se puede realizar en presencia de aire o un gas inerte. Como gas inerte se puede utilizar, nitrógeno, dióxido de carbono, helio, argón, etc. La presión de trabajo normalmente es la atmosférica, pero se puede operar a una presión mayor que la atmosférica. La cantidad de biomasa a disolver puede variar entre 1% en peso al 100 % en peso del líquido iónico empleado como disolvente. La disolución de la biomasa puede ser parcial o completa. El tiempo de contacto entre el líquido iónico puede variar entre 1 segundo y 48 horas dependiendo de la temperatura de disolución, la concentración de biomasa y el grado de disolución deseado.

Para terminar el procedimiento, la biomasa disuelta se precipita mediante la adición de un disolvente polar. Como disolventes polares, en el marco de esta invención, se pueden citar agua, alcoholes aldehídos, cetonas o glicoles o combinaciones de estos compuestos. La cantidad de disolvente polar es la necesaria para que precipite la biomasa lignocelulósica; es

recomendable utilizar la menor cantidad de disolvente por motivos económicos. La cantidad de disolvente depende de la naturaleza del líquido iónico y del disolvente polar. La cantidad necesaria de disolvente polar puede oscilar entre una relación disolvente polar: líquido iónico 0.05:1 a 50:1. La temperatura a la que se produce la precipitación no es clave, aunque debe ser lo suficientemente baja para que el disolvente polar empleado este en estado líquido.

El sólido precipitado se separa del líquido por cualquiera de las técnicas conocidas tales como filtración o centrifugación u otras. Este sólido se puede utilizar tal cual o tras un proceso de lavados con disolventes polares empleados en la precipitación, entre los más preferidos está el agua.

El líquido obtenido en la separación del sólido se puede emplear de nuevo en la disolución de la biomasa, tras la eliminación del líquido polar adicionado y la posible presencia de impurezas.

La hidrólisis de la biomasa tratada se hace poniendo en contacto el sólido tratado y una disolución acuosa que contenga un ácido. La reacción se puede realizar a una temperatura entre 10° y 300° C, preferiblemente entre 80° y 200° C. Para favorecer el proceso de hidrólisis se puede, de forma opcional, agitar la mezcla del líquido iónico y la biomasa. La reacción de hidrólisis se puede realizar en presencia de aire o un gas inerte. Como gas inerte se puede utilizar, nitrógeno, dióxido de carbono, helio, argón, etc. La presión de trabajo normalmente es la autógena producida por el disolvente empleado, pero se puede operar a una presión mayor mediante la adición de un gas a presión. La concentración de ácido en el medio de reacción a emplear puede variar entre 0.01 % y 100 % en peso, preferiblemente entre 0.5 y 5 % en peso. El proceso de hidrólisis esta invención se puede llevar a cabo en continuo, semicontinuo o discontinuo por las técnicas convencionales.

Como ácido se puede emplear ácidos orgánicos o inorgánicos como por ejemplo, aunque no limitados a ellos: ácidos que contiene un halógeno (HF, HCl, HBr, HI, HClO₄, HClO₃), ácidos que contienen azufre (H₂SO₄, H₂SO₃), ácidos que contienen nitrógeno (HNO₃), ácidos que contienen fósforo (H₃PO₄), ácidos carboxílicos (ácido fórmico, ácido acético), ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos (ácido oxálico), ácidos hidroxicarboxílicos (ácido láctico, ácido cítrico), ácidos carboxílicos halogenados (ácido trifluoroacético), ácidos aromáticos (ácido benzoico), ácidos alcano sulfónicos (ácido metano sulfónico), ácidos aromático sulfónicos (ácido 4-metil fenil sulfónico). De acuerdo con esta invención preferiblemente se emplearan ácidos cuyo pKa sea menor de 2.5.

El tipo de biomasa lignocelulósica que se puede emplear según esta invención incluye: celulosa o materiales enriquecidos con celulosa, hemicelulosa, materiales procedentes de algodón, lino, paja, bacterias, madera o bagazo, polisacáridos en general (almidón, glucógeno, dextrano, tunicina, policondensados de fructosa, sacarosa, quitina, ácido algínico). También se pueden emplear derivados de la celulosa como: éteres de celulosa tales como metilcelulosa y carboximetilcelulosa, ésteres de celulosa tales como acetato de celulosa, butirato de celulosa y nitrato de celulosa. Esta lista exhaustiva de compuestos no es una limitación de esta invención, que se puede aplicar a diferentes compuestos análogos.

40 **Modo de realización de la invención**

Para ilustrar la naturaleza de la invención, y a modo de ejemplo de cómo debe practicarse, se presentan los siguientes ejemplos, aunque la invención no se limita lo presentado en estos ejemplos.

Respecto al estado de la técnica anterior, y especialmente respecto a la solicitud de patente US2012/116068, la gran diferencia es que en el procedimiento descrito en ese documento, se hace la hidrólisis con la biomasa disuelta en el líquido iónico, es decir se generan azúcares disueltos en líquido iónico, y hay una gran dificultad de separar los azúcares del líquido iónico. Por ello, en todos los ejemplos que siguen, se propone precipitar la biomasa antes de hacer la

hidrólisis, es decir sin general los azúcares disueltos en líquido iónico. Operando de esta forma se puede reciclar el líquido iónico más fácilmente, y no hace falta separar los azúcares del líquido iónico porque nunca habrán estado en contacto.

Ejemplos 1-6

- 5 0,5 g de celulosa (Celulosa Fibras C6288 Sigma-Aldrich) se pone contacto con 9,5 g de cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio bajo agitación a 135 °C, la celulosa se disuelve en unos 15 minutos. A continuación, se enfría y se provoca la precipitación de la celulosa mediante la adición de agua (15mL). El sólido se separa por filtración y se lava con abundante agua. El sólido obtenido
- 10 en el tratamiento se pone en suspensión con agua en un reactor a presión bajo agitación, y se calienta a la temperatura de reacción (120a160°C). Una vez estabilizada la temperatura de reacción se adiciona el ácido seleccionado en agua mediante un embudo presurizado, y se considera que la reacción se inicia. El volumen total de la mezcla de reacción es de 50 mL, y la concentración de ácido en la mezcla reactiva es de 0,2 o 0,4 mol/L. Los resultados se recopilan en la Tabla 1. A modo de comparación con la tecnología actual no comprendida en esta
- 15 invención, se presentan los datos obtenidos cuando no se hace el pretratamiento con líquido iónico. El tratamiento de la celulosa con líquido iónico da lugar a un aumento significativo de la formación de glucosa y de la conversión de sólido.

Tabla 1. Resultados a las 2 h de reacción de hidrólisis de celulosa empleando diferentes condiciones de reacción y ácidos.

Ej	Tratamiento con Líquido Iónico	Ácido Empleado	T ^a de Hidrólisis (°C)	Concentración de ácido (mol/L)	Resultados a 2 h de reacción	
					Concentración glucosa (g/L)	% de Sólido disuelto
1	No	H ₂ SO ₄	120	0,2	0.41	7
	Si	H ₂ SO ₄	120	0,2	1.58	31
2	No	H ₂ SO ₄	120	0,5	0.42	8
	Si	H ₂ SO ₄	120	0,5	3.06	58
3	No	H ₂ SO ₄	140	0,2	1.31	25
	Si	H ₂ SO ₄	140	0,2	4.40	86
4	No	p-TSA	140	0,2	1.18	23
	Si	p-TSA	140	0,2	3.92	77
5	No	H ₃ PO ₄	140	0,2	0.71	12
	Si	H ₃ PO ₄	140	0,2	1.80	31
6	No	H ₃ PO ₄	160	0,2	1.33	30
	Si	H ₃ PO ₄	160	0,2	2.89	67

20 pTSA: ácido 4-metil fenilsulfónico

Ejemplo 7

- 0,5 g de celulosa (celulosa microgranular435236 Sigma-Aldrich) se ponen en contacto con 9,5 g de cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio bajo agitación a 135 °C; la celulosa se disuelve en unos 15 minutos. A continuación, se enfría y se provoca la precipitación de la celulosa mediante la
- 25 adición de agua (15 mL). El sólido se separa por filtración y se lava con abundante agua.

El sólido obtenido en el tratamiento se pone en suspensión con agua en un reactor a presión bajo agitación, y se calienta a la temperatura de reacción (140 °C). Una vez estabilizada la

temperatura de reacción se adiciona el ácido sulfúrico en agua mediante un embudo presurizado, y se considera que la reacción se inicia. El volumen total de la mezcla de reacción es de 50 mL, y la concentración de ácidosulfúrico en la mezcla reactiva es de 0,2 mol/L. Después de dos horas de reacción se ha disuelto el 83 % del sólido inicial, y la concentración de glucosa es de 4,47g/L. A modo de comparación con la tecnología actual no comprendida en esta invención, cuando no se hace el tratamiento con líquido iónico la cantidad de sólido disuelto es del 18 % y la concentración de glucosa es de 1,78 g/L.

Ejemplo 8

0,5 g de celulosa (celulosa fibras C6288 Sigma-Aldrich) se pone en contacto con 9,5 g de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio bajo agitación a 135 °C; la celulosa se disuelve en unos 15 minutos. A continuación, se enfría y se provoca la precipitación de la celulosa mediante la adición de agua (15 mL). El sólido se separa por filtración y se lava con abundante agua.

El sólido obtenido en el tratamiento se pone en suspensión con agua en un reactor a presión bajo agitación, y se calienta a la temperatura de reacción (140 °C). Una vez estabilizada la temperatura de reacción se adiciona el ácido seleccionado en agua mediante un embudo presurizado, y se considera que la reacción se inicia. El volumen total de la mezcla de reacción es de 50 mL, y la concentración de ácidosulfúrico en la mezcla reactiva es de 0,2 mol/L. Después de dos horas de reacción se ha disuelto el 78 % del sólido inicial, y la concentración de glucosa es de 5,42g/L.

Ejemplo 9

0,5 g de celulosa (celulosa fibras C6288 Sigma-Aldrich) se pone en contacto con 9,5 g de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio bajo agitación a 135 °C; la celulosa se disuelve en unos 15 minutos. A continuación, se enfría y se provoca la precipitación de la celulosa mediante la adición de agua (15 mL). El sólido se separa por filtración y se lava con abundante agua.

El sólido obtenido en el tratamiento se pone en suspensión con agua en un reactor a presión bajo agitación, y se calienta a la temperatura de reacción (140 °C). Una vez estabilizada la temperatura de reacción se adiciona el ácido seleccionado en agua mediante un embudo presurizado, y se considera que la reacción se inicia. El volumen total de la mezcla de reacción es de 50 mL, y la concentración de ácidosulfúrico en la mezcla reactiva es de 0,2 mol/L. Después de dos horas de reacción se ha disuelto el 36 % del sólido inicial, y la concentración de glucosa es de 2,70g/L.

Ejemplo 10

0,5 g de paja de cebada se pone contacto con 9,5 g de cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio bajo agitación a 135 °C, la biomasa se disuelve en unos 15 minutos. A continuación, se enfría y se provoca la precipitación de la biomasa mediante la adición de agua (15 mL). El sólido se separa por filtración y se lava con abundante agua.

El sólido obtenido en el tratamiento se pone en suspensión con agua en un reactor a presión bajo agitación, y se calienta a la temperatura de reacción (140°C). Una vez estabilizada la temperatura de reacción se adiciona el ácido sulfúrico en agua mediante un embudo presurizado, y se considera que la reacción se inicia. El volumen total de la mezcla de reacción es de 50 mL, y la concentración de ácidosulfúrico en la mezcla reactiva es de 0,2mol/L. Después de dos horas de reacción se ha disuelto el 86 % del sólido hidrolizable, y la concentración de glucosa es de 0,98 g/L.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de hidrólisis de biomasa lignocelulósica que comprende las siguientes etapas:
- (a) pretratamiento mediante un líquido iónico
- 5 (b) tratamiento con reactivos ácidos
- caracterizado porque la etapa de pretratamiento consiste en un primer paso de disolución de la biomasa con el líquido iónico, seguido secuencialmente de una precipitación con un disolvente polar.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la biomasa lignocelulósica a tratar se selecciona entre celulosa o materiales enriquecidos con celulosa, derivados de la celulosa, hemicelulosa, materiales procedentes de algodón, lino, paja, bacterias, madera, bagazo y polisacáridos.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los derivados de la celulosa se seleccionan entre metilcelulosa y carboximetilcelulosa, acetato de celulosa, butirato de celulosa y nitrato de celulosa.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los polisacáridos se seleccionan entre almidón, glucógeno, dextrano, tunicina, policondensados de fructosa, sacarosa, quitina y ácido algínico.
- 20 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la biomasa lignocelulósica se trata con un líquido iónico que se selecciona entre una sal con un catión orgánico o una sal fundida hidratada.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el líquido iónico es una sal de imidazolio sustituido en las posiciones 1 y 3 que tiene un anión que se selecciona entre haluro, sulfato, formiato o acetato.
- 25 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el líquido iónico es cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio.
- 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el pretratamiento se efectúa mediante contacto de la biomasa lignocelulósica con el líquido iónico durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 segundo y 48 h a una temperatura comprendida entre el punto de fusión del líquido iónico y 200°C, y a una proporción de cantidad de biomasa en el líquido iónico entre el 1% y el 100% en peso del líquido iónico empleado como disolvente.
- 30 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el pretratamiento se efectúa a una temperatura comprendida entre 77°C y 200°C cuando el líquido iónico empleado es cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio.
- 35 10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el disolvente polar para la precipitación de la biomasa lignocelulósica se selecciona entre agua, alcoholes, aldehídos, cetonas, glicoles o combinaciones de estos compuestos.
- 40 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el disolvente polar es agua.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el disolvente polar es un alcohol alifático de cadena carbonada C1 a C5.

- 13.-** Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el disolvente polar es un alcohol cicloalifático que se selecciona entre ciclohexanol y ciclooctanol.
- 14.-** Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el disolvente polar es un alcohol aromático que se selecciona entre 1-feniletanol y 2- feniletanol.
- 5 **15.-** Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el disolvente polar es un aldehído que se selecciona entre formaldehído, acetaldehído, propanal, butanal y pentanal.
- 16.-** Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el disolvente polar es una cetona de cadena carbonada C3-C8.
- 10 **17.-** Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el disolvente polar es un glicol que se selecciona entre etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol y tripropilenglicol.
- 18.-** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 17, caracterizado porque la precipitación se lleva a cabo mediante la adición del disolvente polar en una proporción disolvente polar/ líquido iónico comprendida entre 0.05:1 y 50:1.
- 15 **19.-** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque el tratamiento con reactivos ácidos se efectúa poniendo en contacto la biomasa lignocelulósica pretratada con un ácido que se selecciona entre ácidos que contienen un halógeno, ácidos que contienen azufre, ácidos que contienen nitrógeno, ácidos que contienen fósforo, ácidos carboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos
- 20 carboxílicos halogenados, ácidos aromáticos, ácidos alcano sulfónicos y ácidos aromático sulfónicos.
- 20.-** Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el ácido tiene una constante de disociación $pK_a < 2.5$.
- 25 **21.-** Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el ácido se selecciona entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido 4-metil fenilsulfónico.