

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 085**

51 Int. Cl.:

C08L 1/02 (2006.01)

C08J 3/09 (2006.01)

D21C 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2011 E 11770823 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2585524**

54 Título: **Método para disolver materiales lignocelulósicos**

30 Prioridad:

23.06.2010 FI 20105727

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

19.04.2016

73 Titular/es:

**STORA ENSO OYJ (100.0%)
P. O. Box 309
00101 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**KING, ALISTAIR W. T. y
KILPELÄINEN, ILKKA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 567 085 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

Método para disolver materiales lignocelulósicos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la disolución de materiales lignocelulósicos. En particular, la invención se refiere a soluciones y dispersiones de materiales lignocelulósicos de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

La invención también se refiere a un método según el preámbulo de la reivindicación 10 para disolver un material lignocelulósico en un líquido iónico y un método según el preámbulo de la reivindicación 26 para la despolimerización del material lignocelulósico.

10 Los materiales lignocelulósicos y, en particular, los componentes celulósicos de los mismos, son escasamente solubles en disolventes tradicionales, tales como compuestos orgánicos apolares y polares. Sin embargo, recientemente se ha demostrado que las lignocelulosas se pueden disolver con éxito en líquidos iónicos, cf. Haibo Xie, Ilkka Kilpeläinen, Alistair King, Timo Leskinen, Paula Järvi, y Dimitris S. Argyropoulos, "Opportunities with Wood Dissolved in Ionic Liquids" de Tim F. Liebert, Thomas J. Heinze, Kevin J. Edgar (ed.) "Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification ACS Symposium Series", Volumen 1033 (2010), pp. 343-363.

15 Ejemplos de compuestos iónicos son los líquidos iónicos a base de imidazolio, tales como [bmim]Cl, (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio), [emim][OAc] (acetato de 1-etil-3-metilimidazolio) y [emim] [Me₂PO₄] (dimetilfosfato de 1-etil-3-metilimidazolio).

20 El éxito de los líquidos iónicos a base de imidazolio anteriormente mencionados en la disolución de algunos de los principales componentes lignocelulósicos es atribuible en parte a la débil acidez de los puentes de hidrógeno (enlace H) y la fuerte basicidad de los puentes de hidrógeno de las combinaciones de cationes y aniones correspondientes. Un aumento significativo de la acidez de los puentes de hidrógeno o la disminución de la basicidad del enlace de H se sugiere que elimina la capacidad de estos compuestos en la disolución de los materiales lignocelulósicos.

25 El interés en estos líquidos iónicos no sólo es atribuible a su capacidad de disolver o hincharse o extraer (o una combinación de dos o más de estas actividades) ciertos componentes lignocelulósicos, sino también al hecho de que tienen poca o nada presión de vapor, en comparación con los disolventes moleculares no iónicos. Esto sugiere que pueden desarrollarse procedimientos ambientalmente benignos a partir de ellos debido a las muy reducidas emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) y de los peligros de reacción (riesgo de explosión, incendio o corrosión).

30 Sin embargo, se ha encontrado que la inactividad (estabilidad química) y la baja volatilidad de estos compuestos hacen que el diseño de procedimientos totalmente reciclables y sostenibles sea difícil. Muchos de los actuales procedimientos prospectivos, que utilizan líquidos iónicos para el procesamiento de materiales lignocelulósicos, se basan en la precipitación del material solubilizado para la preparación del producto y el reciclaje del líquido iónico. Esto puede ser problemático porque a menudo no todo el producto se precipita del medio de reacción, lo que reduce los rendimientos del procedimiento y previene el reciclaje de los costosos líquidos iónicos.

35 Es un objetivo de la presente invención eliminar al menos algunos de los problemas relacionados con la técnica conocida y proporcionar un nuevo modo de procesamiento (incl. disolución, extracción o modificación química) de materias primas lignocelulósicas.

40 Otro objetivo es proporcionar nuevas soluciones de materiales lignocelulósicos, en particular celulosa, y de métodos con aplicación industrial para el procesamiento, incluyendo al menos, la disolución de materiales lignocelulósicos parcialmente y la recirculación (o el reciclado) de los medios de disolución gastados.

La presente invención se basa en el concepto del procesamiento de materiales lignocelulósicos en una nueva clase de líquidos iónicos que proporcionarán una mayor eficiencia del reciclaje respecto a los presentes líquidos iónicos para el procesamiento de lignocelulosa.

45 Los tratamientos físicos y químicos de la celulosa disuelta en líquidos iónicos próticos similares se sugiere en el documento WO 2007/057235, que incluye una larga lista de diversos componentes de los ácidos conjugados. Sin embargo, no hay ninguna enseñanza específica en el documento WO 2007/057235 de los ácidos específicos que se utilizan en el presente documento, ni hay ninguna sugerencia a algún método de reciclaje del líquido iónico como se describe en lo siguiente.

50 La nueva clase de líquidos iónicos son ácidos conjugados, que se componen de bases orgánicas fuertes, en particular 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG), 1,1,2,3,3-pentametilguanidina (PMG), 1,8-diazabicyclo [5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,2-dimetil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina (DTP) o imino-tris(dimetilamino)fosforano (ITDP) con ácidos conjugados inorgánicos u orgánicos, tales como el ácido propiónico (y otros ácidos carboxílicos), el ácido clorhídrico, el metilhidrógenofosfonato, el dimetilhidrógenofosfato o el ácido fosfínico.

De este modo, se obtienen nuevas soluciones o dispersiones de materiales lignocelulósicos en las que el material lignocelulósico se disuelve al menos parcialmente en un ácido conjugado de la clase anterior.

5 El ácido conjugado se puede emplear en un método de procesamiento de materiales lignocelulósicos en el que se pone en contacto el material lignocelulósico con un ácido conjugado, formado por una base orgánica fuerte y un ácido más débil, en condiciones que son propicias para al menos una disolución parcial de la componentes celulósicos del material lignocelulósico.

10 Sorprendentemente, se ha encontrado que es posible recuperar al menos una parte de la parte disuelta del material lignocelulósico por al menos la disociación parcial del ácido conjugado. Además, es posible recuperar al menos una parte de la base orgánica y el ácido disociados, para formar un ácido conjugado de la base y el ácido recuperados, y reciclarlo para su uso en las primeras etapas del método.

El método puede ser adaptado para la despolimerización del material lignocelulósico para producir productos de despolimerización, incluyendo mono- y oligosacáridos que son útiles en la producción de biocombustibles (tales como etanol) y productos químicos, incluidos los productos químicos de productos básicos.

15 Más específicamente, las presentes soluciones se caracterizan por lo que se indica en la parte caracterizadora de la reivindicación 5.

El presente método se caracteriza por lo que se indica en la parte caracterizadora de la reivindicación 1.

La presente invención también proporciona el uso del método para la producción de biocombustibles.

20 Se obtienen considerables ventajas mediante los nuevos líquidos iónicos. Los nuevos líquidos iónicos son medios eficientes para la disolución y el tratamiento de materiales lignocelulósicos, tales como la madera, la pulpa y otros materiales lignocelulósicos y materias primas de celulosa, que contienen celulosa y lignina, opcionalmente en combinación con otros componentes típicos de los materiales y componentes de la madera derivados de los mismos, tales como hemicelulosas y materiales extractivos. Los nuevos líquidos son capaces de disolver celulosa y solvatar madera intacta.

La presente tecnología se puede utilizar para la modificación química del material.

25 Además, mientras que los líquidos iónicos convencionales pueden destilar, lo que puede implicar la disociación en especies altamente reactivas y el reformado durante el calentamiento, la evaporación y la condensación, se ha encontrado sorprendentemente que la destilación de los presentes conjugados de ácido/base permite el sencillo reciclaje del medio utilizado para el procesamiento, sin degradación en el rendimiento y la calidad del líquido iónico reciclado, en comparación con los líquidos iónicos tradicionales. Cualquier soluto contenido en la fase líquida o disuelta puede, por lo tanto, ser fácilmente recuperado por destilación de los componentes líquidos iónicos, que se combinan para reconstituir el líquido iónico con un mayor rendimiento y pureza. Por lo tanto, en una realización de la invención no hay necesidad del uso de los precipitantes y otros componentes externos.

35 La ventaja significativa de la destilación de los presentes líquidos iónicos respecto a la de las estructuras tradicionales está en la pureza del producto recuperado. Debido a la cantidad significativa de energía requerida en la disociación de las estructuras del líquido iónico a base de imidazolio tradicionales, y a la reactividad de los compuestos intermedios (que puede ser uno o más de un ácido no conjugado, carbenos, electrófilos de alquilo, bases de alquilimidazol y productos de descomposición adicionales), la estabilidad y la pureza de los solutos y de los productos reciclados casi sufre invariablemente. Las energías y reactividades implicadas en la destilación de los líquidos iónicos descritos en la presente invención son mucho más bajas, lo que permite estabilidades y purezas más altas de los solutos y de los materiales reciclados.

40 A continuación, la invención será examinada más de cerca con la ayuda de una descripción detallada con referencia a los dibujos adjuntos, en los que la Figura 1 muestra en forma esquemática la capacidad de reciclaje inherente de los líquidos iónicos ácido/base conjugados basados en TMG; la figura 2 muestra las afinidades de protón en fase gaseosa relativas (ΔH_{AP}) para bases orgánicas fuertes calculadas al nivel MP2 6-311 + G(d,p). Sólo algunas de estas bases, cuando se combinan con un ácido, son capaces de disolver la celulosa. La capacidad de disolver la celulosa depende, en parte, de la basicidad de la base no conjugada como combinaciones de ácidos y bases con ΔH_{AP} similares a DMAP e inferiores no disuelven la celulosa pura y simple. Ejemplos de bases, cuando se combinan con, por ejemplo, ácido propiónico, que disuelven la celulosa son los siguientes: TMG, DBU, PMG, DTP y IDTP; y la Figura 3 muestra el espectro de ^1H -RMN de un polvo seco soluble en d_6 -DMSO (muestra de celulosa del Ejemplo 5).

55 En general, la eficacia del líquido iónico en celulosa en la disolución dependerá de las basicidades tanto de los ácidos no conjugados como de las bases. A los efectos de esta descripción, el término general basicidad puede ser tomado en el sentido de basicidad del enlace de H o basicidad Brønsted. Típicamente, el líquido iónico de ácido/base conjugado debe contener aniones con significativa basicidad del enlace H para romper los enlaces de H entre los biopolímeros lignocelulósicos, para ayudar en la solvatación de esas especies. Esto sugiere la combinación de un ácido, con una acidez relativamente baja, con una base orgánica. Por el contrario, la base no conjugada debe

tener relativamente alta basicidad como para no permitir la desprotonación en un grado significativo por el anión o para permitir la inactivación de la densidad electrónica en el anión por un contacto cercano o puentes $\text{NH}\cdots\text{X H}$. El alcance de las estructuras puede ser limitado mejor por la descripción de las diversas combinaciones de ácidos no conjugados y bases en base a sus afinidades de protón en fase gaseosa (ΔH_{AP}).

- 5 Los valores de ΔH_{AP} son una medida de la basicidad en fase gaseosa de los aniones individuales o de las bases neutras. Es la energía que se libera en las reacciones siguientes:



- 10 Se pueden calcular utilizando paquetes de software estándar de química computacional *ab initio* o ser extraídos de la literatura. Los valores ΔH_{AP} para ácidos y bases orgánicos comunes, que se encuentran en las estructuras del líquido iónico, calculados al nivel MP2 6-311 + G(d,p) se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

Nombre / Nombre Trivial	Especies	ΔH_{AP} (kcal/mol)
hidróxido	$[\text{OH}]^-$	-391,28
metilacetamida	$[\text{MeNAc}]^-$	-361,58
acetate	$[\text{OAc}]^-$	-347,96
metilcarbonato	$[\text{MeCO}_3]^-$	-338,89
cloruro	Cl^-	-336,06
fosfinato	$[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$	-333,74
dimetilfosfato	$[\text{Me}_2\text{PO}_4]^-$	-330,66
metilhidrógenofosfonato	$[\text{MeHPO}_3]^-$	-329,70
trifluoroacetato	$[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$	-322,95
mesilato	$[\text{MeSO}_3]^-$	-321,18
sulfato de etilo	$[\text{EtSO}_4]^-$	-313,56
sulfato de metilo	$[\text{MeSO}_4]^-$	-313,22
triflato	$[\text{OTf}]^-$	-302,23
bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	$[\text{NTf}_2]^-$	-297,84
1-alil-3-metilimidazol-2-ilideno	[amim]: (carbano)	-264,03
1-butil-3-metilimidazol-2-ilideno	[bmim]: (carbano)	-264,01
1-etil-3-metilimidazol-2-ilideno	[emim]:(carbano)	-262,90
1-metil-3-metilimidazol-2-ilideno	[mmim]:(carbano)	-261,72
1-etiltiazol-2-ilideno	[etz]:(carbano)	-254,16
imino-tris(dimetilamino)fosforano	ITDP	-253,90
1,1,2,3,3-pentametilguanidina	PMG	-249,32
1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno	DBU	-248,88
1,2-dimetil-1,4,5,6- tetrahidropirimidina	DTP	-246,14
1,1,3,3-tetrametil-guanidina	TMG	-244,88
4-(dimetilamino)piridina	DMAP	-238,10
1-metilimidazol	MIM	-228,80

Nombre / Nombre Trivial	Especies	ΔH_{AP} (kcal/mol)
Dietilamina	DEA	-227,58
Piridina	Pyr	-220,68

5 Para el uso de mezclas de ácido/base conjugadas en la presente solicitud, la base orgánica no conjugada debe tener valores ΔH_{AP} inferiores a los de DMAP (menor que aprox. -240 kcal/mol), pero superiores a los de los dialquilimidazol-2-ilidenos (mayor de aproximadamente -260 kcal/mol). Por lo tanto, de acuerdo con una realización, la base no conjugada puede seleccionarse de entre el grupo de amidinas, guanidinas y fosfazenos.

10 Para el uso de mezclas de ácido/base conjugadas en la presente solicitud, los aniones de los ácidos no conjugados deben tener un valor ΔH_{AP} igual y menor que la de bis(trifluorometilsulfonyl)imida (menor que aproximadamente -300 kcal/mol), teniendo los aniones más eficaces de los ácidos no conjugados valores de ΔH_{AP} de -320 kcal/mol y menores. Los aniones más eficaces de los ácidos conjugados tienen valores ΔH_{AP} de -325 kcal/mol y menores. Típicamente, en una realización, los valores ΔH_{AP} mínimos de los ácidos son generalmente del orden de -400 kcal/mol o mayores, por ejemplo, -350 kcal/mol o mayores.

Naturalmente, el mismo nivel teoría *ab initio* debería utilizarse para medir la eficacia de todas las combinaciones ácido/base.

15 A los efectos de la tecnología actual, la expresión "materiales lignocelulósicos" tiene un significado amplio y se destina a cubrir una gran variedad de materiales que contienen componentes lignocelulósicos (es decir, los componentes formados a partir de diferentes proporciones de lignina, hemicelulosa y celulosa o potencialmente sólo un componente como éste).

20 Como ya se ha indicado anteriormente, son posibles materias primas que comprenden o son derivadas de, por ejemplo, la madera. La madera puede estar en forma de partículas (por ejemplo, serrín), fibras, gránulos y astillas, virutas, etc. que tienen una amplia gama de tamaños en el intervalo de normalmente 0,1 a 50 mm (dimensión más pequeña de las partículas o parte), aunque estos no son límites absolutos.

25 Diversas fuentes de la madera están cubiertas, incluyendo hojas caducas y de coníferas, tales como de especies como el abeto, pino, abedul, álamo, álamo temblón y eucalipto. Sin embargo, también se incluyen materiales distintos a la madera en la expresión "materiales lignocelulósicos" según se usa en el presente contexto. Tales materiales de partida se pueden derivar a partir de plantas, tales como plantas anulares o perennes, como la paja, el sauce, heno energía, *Miscanthous*. También pueden incluirse fuentes microbianas, tales como *A. xylinusi*.

30 Otra materia prima interesante incluida en la definición anterior es la turba, que es rica en varios hidratos de carbono, incluyendo polisacáridos y otros glicanos. Además, también son posibles fuentes de materias primas que contienen celulosa en forma pura o relativamente pura. Un ejemplo típico es el algodón, ya sea en forma nativa o después de un tratamiento químico o mecánico, por ejemplo, por mercerizado.

Todos los materiales anteriores se pueden utilizar como tales o se pueden procesar mecánicamente o químicamente (es decir, como "productos derivados lignocelulósicos"). Ejemplos de productos derivados de la lignocelulosa incluyen productos químicos, mecánicos y pulpas producidas por quimio-mecánica de cualquiera de las materias primas anteriores a escala industrial o de laboratorio.

35 Pulpas celulósicas, tales como las pulpas químicas producidas por la fabricación de pasta convencional son materias primas particularmente interesantes.

40 Otra materia prima interesante está formada por las fracciones de lignocelulosa obtenidas mediante tratamientos de degradación de la madera o de plantas anulares o perennes, por ejemplo, mediante explosión con vapor, degradación hidrolítica con agua, ácidos, enzimas o catalizadores de metales o mezclas de los mismos, potencialmente a temperaturas elevadas y en presencia de oxígeno o gases que contienen oxígeno.

Naturalmente, es posible emplear cualquiera de las fuentes de materiales lignocelulósicos anteriormente mencionadas como tal o como una combinación o mezcla de dos o más materiales de la clase indicada.

45 La presente invención proporciona nuevos medios líquidos iónicos para la elaboración de materiales lignocelulósicos. "Procesamiento" significa, generalmente para cualquier etapa, poner en contacto el material con el medio líquido en el que al menos una parte, típicamente al menos 1% en peso, en particular de 10 a 100% en peso del material se disuelve o solvata en el medio líquido. La parte no disuelta o no solvatada del material está típicamente presente como materia sólida en el medio. Por lo tanto, por el procesamiento, se obtiene un material modificado, al menos, parte del cual se disuelve o solvata (lixiviado del material) y, opcionalmente, una parte del cual está presente en forma suspendida en el medio líquido.

La consistencia del material lignocelulósico en el líquido iónico es de aproximadamente 0,1 a 40% en peso, calculado a partir del peso total de la dispersión. Normalmente, la consistencia es de aproximadamente 1 a 25% en peso, o incluso de 1 a 20% en peso, como se describe a continuación.

5 Por lo tanto, las expresiones "procesamiento de lignocelulosas" o "procesado de lignocelulosa", como se usa en el presente documento, incluyen, pero no se limitan a, métodos de disolución, regeneración constructiva, modificación química y fraccionamiento de los materiales de interés. "Solvatación" de la madera y otros materiales lignocelulósicos y de los componentes presentes en los mismos también se incorpora en el término. El término "solvatación" incluye el logro de varios estados hinchados del material, tales como la solvatación convencional, la disolución parcial y la disolución reactiva.

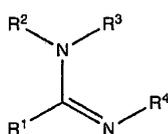
10 La porción disuelta o solvatada del material típicamente consta de celulosa, opcionalmente en combinación con otros glicanos o hemicelulosas. Los presentes líquidos iónicos son particularmente eficaces en la disolución y solvatación de la celulosa. Bajo ciertas condiciones, los líquidos iónicos también pueden disolver selectivamente un material rico en lignina. Este también puede estar en combinación con celulosa u otras hemicelulosas.

15 Cuando se utiliza más adelante en relación con la solvatación de los sistemas líquidos, la expresión "tratamiento térmico" abarca no sólo el calentamiento tradicional, sino también otras etapas de procesamiento que pueden aumentar la temperatura de los líquidos iónicos o sistemas solvatados, por ejemplo, a través del tratamiento con ultrasonidos y el tratamiento con microondas.

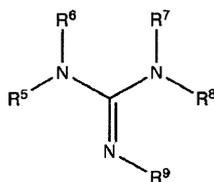
20 Los "ácidos conjugados" que se utilizan en el procesamiento están compuestos de combinaciones de bases orgánicas fuertes con ácidos más débiles que, en conjunto, forman un conjugado; un ácido conjugado. Típicamente, el par ácido-base forma un líquido iónico, una sal en forma fundida a temperatura y presión ambiente o moderada. Por lo tanto, presente en el líquido hay un anión derivado del ácido y un catión derivado principalmente de la base orgánica. También pueden denominarse líquidos iónicos sales que son cristalinas o sólidas a temperaturas y presiones ambiente. Bajo la definición actual de líquidos iónicos, los ácidos conjugados que son líquidos a las condiciones de procedimiento, pero son sólidos en condiciones más suaves, pueden ser denominados líquidos iónicos.

La fuerza de la base orgánica del componente y los ácidos son tales que proporcionarán líquidos iónicos con acideces de puentes de H y basicidades que permita el procesamiento de materiales lignocelulósicos, como se explicó anteriormente.

30 La base orgánica fuerte se deriva de amidinas sustituidas, guanidinas, fosfacenos, guanidinofosfazenos, esponjas de protones, organosuperbases, tales como la base de Verkades, y estructuras relacionadas, cf. Davor Margetic, Cap. 2. "Physio-Chemical Properties of Organosuperbases; Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts". Ed. Tsutomu Ishikawa, Pub. John Wiley & Sons, 2009. La base orgánica fuerte se deriva preferiblemente de una amidina o guanidina sustituida. Normalmente, en el presente contexto, la base amidina tiene la fórmula I y la base de guanidina tiene la fórmula II.



I



II

35 En la Fórmula I, R¹, R², R³ y R⁴ son los mismos o diferentes y se seleccionan de hidrógeno, grupos alquilo inferior no sustituidos o sustituidos, grupos alifáticos, grupos heterocíclicos y grupos aromáticos que tienen de 5 a 18 átomos en el anillo, al menos uno de R¹, R², R³ y R⁴ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que está no sustituido u opcionalmente sustituido.

40 En la Fórmula II, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno, grupos alquilo inferior no sustituidos o sustituidos, grupos alifáticos, grupos heterocíclicos y grupos aromáticos que tienen de 5 a 18 átomos en el anillo, al menos uno de R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que está no sustituido u opcionalmente sustituido.

45 Cualquiera de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ puede contener adicionalmente funcionalidades tales como dobles enlaces insaturados, tales como el grupo alilo, anillos alicíclicos, heterocíclicos o aromáticos, tales como el grupo bencilo, o contienen funcionalidades terminales adicionales tales como alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos/carboxilatos. A este respecto, una estructura de líquido iónico de iones híbridos es posible.

Dos o más de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹, junto con uno o más átomos de nitrógeno adyacentes de la estructura de amidina o guanidina, pueden formar una o varias estructuras de anillo heterocíclicas, cada una

comprendiendo típicamente de uno a tres anillos. Tales anillos de la estructura de anillo heterocíclico tienen, por ejemplo, de 3 a 18 átomos de anillo, típicamente de 4 a 9, en particular de 5 a 8 átomos en el anillo y la estructura de anillo heterocíclico está fusionada en la estructura de amidina o guanidina. Un ejemplo de esto es el 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) por el que los dos anillos se fusionan en la estructura principal de amidina.

- 5 Como se mencionó anteriormente, las estructuras I y II pueden también contener estructuras cíclicas, unidas al mismo nitrógeno, no fusionadas a la estructura de amidina o guanidina. Cabe señalar que, en una realización, las estructuras cíclicas ofrecen estabilidad hidrolítica o alcoholítica, o una combinación de las mismas, a las bases.

Los derivados de guanidina particularmente interesantes están formados por derivados de guanidina de tetraalquilo o pentaalquilo, en los que los grupos alquilo son metilo, etilo o *n*- o *i*- propilo. Son particularmente preferidos las 1,1,3,3,-tetrametilguanidinas (en lo sucesivo abreviadas "TMG") y 1,1,2,3,3-pentametilguanidinas (en lo sucesivo abreviadas "PMG").

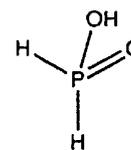
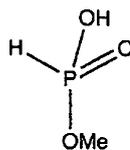
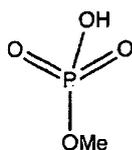
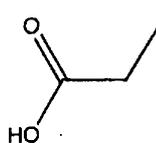
La parte de ácido del ácido conjugado se deriva de un ácido Brønsted que tiene la fórmula general III:

HX

III

15 en la que, X significa un anión seleccionado del grupo de halógeno, sulfato, nitrato, nitrito, fosfato, fosfinato, carboxilato, sulfonato, organosulfatos, organosulfonatos, organofosfatos, organofosfonatos o combinaciones de los mismos.

El ácido clorhídrico, diversos ácidos carboxílicos, opcionalmente sustituidos, que incluyen ácido fórmico, acético, ácido propiónico y butírico, y sus derivados son ejemplos de realizaciones preferidas. Otros ejemplos de realizaciones preferidas incluyen dimetilhidrógenofosfato, metildihidrógenofosfonato, ácido fosfínico o combinaciones de los mismos.



Ácido propiónico

Metilhidrógenofosfato

Metildihidrógenofosfonato

Ácido fosfínico

25 Los presentes ácidos conjugados son preferiblemente líquidos en condiciones ambientales (temperatura ambiente de 20 a 25°C y presión normal) a 100°C. Sin embargo, las propiedades de los presentes líquidos iónicos, tales como el punto de fusión y la presión de vapor, se pueden modificar mediante la variación de su temperatura, ya que el grado de disociación del líquido del conjugado ácido/base va a cambiar, como se discutirá a continuación.

30 La fuerza del componente base orgánica y los ácidos se eligen de manera que se logren líquidos iónicos con acideces y basicidades de los puentes de H adecuadas para permitir el procesamiento de ciertos componentes lignocelulósicos y para proporcionar estructuras que al menos parcialmente se disociarán a temperaturas aceptables (<200°C).

Esta disociación será dependiente de la basicidad del anión del ácido conjugado, en comparación con la basicidad de la base no conjugada. Los límites aproximados de esta diferencia en la basicidad se pueden describir en términos de cambio en la afinidad protónica en fase gaseosa ($\Delta\Delta H_{AP}$) entre el anión del ácido no conjugado ($\Delta H_{AP}(\text{anión})$) y la base conjugada ($\Delta H_{P}(\text{base})$) donde:

35
$$\Delta\Delta H_{AP} = \Delta H_{AP}(\text{base}) - \Delta H_{AP}(\text{anión})$$

En el rango de bases no conjugadas adecuadas y de los ácidos descritos anteriormente, $\Delta\Delta H_{AP}$ es aprox. 95 kcal/mol, más o menos aprox. 65 kcal/mol. Más preferiblemente, $\Delta\Delta H_{AP}$ es aprox. 95 kcal/mol, más o menos aprox. 25 kcal/mol.

40 Los líquidos iónicos novedosos pueden ser sintetizados por simple combinación de la base con el ácido o la cuaternización de la base con un reactivo de alquilación.

45 Los presentes líquidos iónicos (en lo siguiente también abreviado "LI") consisten en los LI del conjugado base orgánica/ácido, tales como los formados a partir de la conjugación de los ácidos con TMG y DBU, para producir productos de alta pureza. En el siguiente ejemplo de trabajo, una recuperación de >99% y pureza > 99%, determinada por ^1H RMN, se han alcanzado después de la destilación. Como resultado, los líquidos iónicos se pueden reciclar de manera eficiente, en comparación con los líquidos iónicos tradicionales, manteniendo la sostenibilidad, pureza de los componentes de reacción y selectividad de la reacción. Por el contrario, los líquidos iónicos convencionales y las especies formadas a partir de su descomposición bajo ciertas condiciones de

procesamiento, reaccionan (forman un enlace químico) con la celulosa, lo que reduce su capacidad de ser reciclados.

Por lo tanto, en una realización, la disociación de los conjugados ácido/base permite el sencillo reciclaje de los medios y de cualquier soluto contenido dentro como se muestra en la Figura 1.

- 5 La disociación puede conseguirse termolíticamente, es decir, mediante el aumento de temperatura, por ejemplo durante la destilación, o por química ácido/base acuosa simple.

De acuerdo con una realización, el líquido iónico se calienta a una temperatura de aproximadamente 50 a 300°C, en particular de aproximadamente 75 a 250°C, preferentemente a una temperatura por encima de su punto de ebullición a la presión que prevalece. Por lo tanto, se puede recuperar de la solución o de la suspensión/dispersión de
10 tratamiento por destilación.

En una realización interesante, hay una diferencia considerable (por ejemplo, al menos 10°C, preferiblemente al menos 20°C, en particular de aproximadamente 40 a 160°C) en los puntos de ebullición entre las especies del ácido conjugado que hace que sea posible separar estos componentes de manera más eficiente durante la destilación del líquido iónico puro (o una mezcla de reacción) para dar los componentes ácido y base individuales para la
15 purificación adicional o recombinación para formar el IL nuevo.

La entalpía de disociación y la vaporización de los conjugados ácido/base es menor que incluso la entalpía de disociación de los conjugados basados en imidazolio lo que ofrece un gran ahorro de energía en el reciclaje y el aumento de la pureza de las especies no conjugadas, debido a las condiciones de reciclaje más suaves y a las mayores estabildades químicas. Una comparación ilustrativa de las afinidades relativas de protones para bases
20 orgánicas fuertes, en comparación con la base de imidazol-2-ilidina, se muestra en la Figura 2.

Sin embargo, la destilación no se limita al reciclaje en base a la disociación y a la separación de los conjugados a sus especies componentes separadas, se puede utilizar para recuperar los presentes LI, sin separación física de los ácidos y bases no conjugados, por destilación de los líquidos iónicos en un recipiente de recuperación.

Como se explicó anteriormente, en una realización de la invención, la evaporación/condensación, incluyendo la disociación opcionalmente del líquido iónico, permitirá la recuperación de la porción disuelta sin necesidad de recurrir a precipitantes. Cuando se reduce la concentración del IL, la materia disuelta se precipitará.
25

Sin embargo, también es posible precipitar la materia disuelta mediante la adición de un precipitante tal como agua, otros disolventes orgánicos o soluciones acuosas y orgánicas al IL. Cualquier resto de materiales disueltos en la mezcla se puede recuperar por destilación secuencial y por el reciclaje del precipitante y de los componentes
30 líquidos iónicos.

Mediante el uso de tratamientos y procedimientos de recuperación combinados, pueden evitarse los cuellos de botella del procedimiento, tales como: i) la pobre capacidad de reciclaje, ii) la precipitación incompleta de materiales de bajo peso molecular y iii) el mantenimiento de la estabilidad de solutos y disolventes en la destilación. La destilación del líquido iónico permite una mayor capacidad de reciclaje, en comparación con los líquidos iónicos tradicionales. La precipitación seguida por la destilación del precipitante y de los componentes líquidos iónicos de solutos restantes puede evitar dificultades en la destilación a partir de soluciones de alta viscosidad que contienen componentes de alto peso molecular. La adición de un precipitante puede ayudar en la disociación del conjugado del líquido iónico ácido base, lo que permite la destilación a temperaturas más bajas, presiones más altas o puede prevenir (o invertir) las posibles reacciones con los solutos disueltos.
35

Independientemente de la forma en la que el material disuelto se recupere de la solución, se prefiere reciclar el IL. De acuerdo con una realización, se recupera al menos el 10% en peso, en particular, al menos el 20% en peso del líquido iónico.
40

De acuerdo con una realización particularmente preferida, al menos el 90% en peso, en particular al menos el 95% en peso, adecuadamente al menos el 98% en peso o incluso al menos el 99% en peso, del líquido iónico se recicla tal como se describe en este documento.
45

Por lo tanto, en una realización preferida, el líquido iónico se distribuirá y se utilizará en el método de procesamiento del material lignocelulósico. Por lo tanto, en una realización, al menos el 1% en peso, preferiblemente de 5 a 100% en peso, o -en los casos en que haya una alimentación de nueva aportación - en particular de aproximadamente 10 a 95% en peso del líquido iónico usado en el procesamiento está formado por el ácido conjugado reciclado obtenido por recuperación del líquido iónico a partir de una etapa anterior del tratamiento de un material lignocelulósico.
50

La presente tecnología proporciona generalmente un método que comprende una o más de las siguientes realizaciones. Un LI particular, [TMGH][CO₂Et], que es un LI preferido, se describe específicamente en algunas de las realizaciones. Sin embargo, esto no debe interpretarse como una limitación de la aplicación de estas realizaciones únicamente al LI.

En una primera realización, se añade una muestra de lignocelulosa al líquido iónico para formar entre 1 y 20% de consistencia en peso. La muestra se trató térmicamente y se agitó a una temperatura de aproximadamente 80-150°C durante un período de tiempo hasta que el material fue suficientemente dispersado u homogeneizado.

5 En una segunda realización, utilizando [TMGH][CO₂Et] como un ejemplo específico, una muestra de lignocelulosa se dispersa en TMG. El ácido propiónico se añade a la mezcla, que se agita hasta que se homogeneiza. La energía liberada en la adición del ácido a la base puede permitir una homogeneización más rápida de la mezcla. La mezcla después se agita y se trata térmicamente hasta que esté suficientemente dispersa u homogeneizada. Opcionalmente, el orden de adición se puede cambiar con la muestra de lignocelulosa añadida al ácido propiónico, seguido de TMG. La muestra de lignocelulosa también se puede tratar térmicamente durante un período, ya sea con
10 el ácido o la base para facilitar aún más el procedimiento de solvatación/disolución o de degradación química.

Otras inclusiones de catalizador (por ejemplo, ácido inorgánico, ácido orgánico o metales de valencia mixta) pueden ayudar a la disolución y la degradación.

15 En las realizaciones anteriores, la recuperación del IL puede llevarse a cabo mediante diversos procedimientos. En una realización, el soluto (procesado o no) y el líquido iónico se recuperan por destilación del líquido iónico de la mezcla a temperatura elevada y/o presión reducida.

En otra realización, el soluto (procesado o no) y el líquido iónico se recuperan mediante la adición de un disolvente adicional, que precipita el soluto. Este se retira entonces de la mezcla para su uso posterior. El filtrado entonces se puede destilar para recuperar el disolvente adicional, el líquido iónico, los posibles reactivos adicionales o solutos restantes.

20 La nueva tecnología proporciona nuevos medios de líquidos iónicos para transformar la lignocelulosa, con muy mejoradas capacidades de reciclado respecto a medios basados en líquidos iónicos más antiguos. Esto permite el desarrollo de procedimientos sostenibles que resultan en importantes reducciones de coste y de impacto medioambiental, en comparación con los procedimientos antiguos.

25 La producción de lignocelulosa o productos polisacáridos procesados, tales como fibras o películas es posible; en particular, las mezclas solvatadas se pueden utilizar en el hilado (similar al procedimiento Viscose, el procedimiento de Lyocell o de hilado en húmedo).

30 Así, según una realización, se aplica un procedimiento de hilado del tipo descrito para los procedimientos de hilado de Lyocell, de viscosa, hilado en húmedo e hilado con chorro de aire para las presentes soluciones. En cuanto a los detalles específicos de la transformación física de soluciones de celulosa en líquidos iónicos, una descripción detallada se puede encontrar en, por ejemplo, el documento WO 03/029329 A2, cuyo contenido se incorpora en este documento como referencia.

35 En general, una mezcla de lignocelulosa solvatada (obtenida por ejemplo de acuerdo con las etapas anteriores) puede hacerse pasar a través de orificios de diferentes diámetros a temperaturas que hagan el líquido de mezcla (entre 10-200°C) no disolvente (o mezclas de solutos que no contienen disolventes) que el líquido iónico se dispersará en éste. Las fibras resultantes se recogen entonces y se lavan durante el procedimiento para eliminar el líquido iónico. La eliminación del líquido iónico también puede ser ayudada por calentamiento o presión reducida. El no disolvente, los componentes líquidos iónicos y los disolventes adicionales se pueden recuperar por destilación.

40 En otra realización, se busca la modificación química de materiales lignocelulósicos. Una aplicación particularmente interesante de los nuevos líquidos iónicos es para el tratamiento de madera/pulpa, en última instancia, para la producción de biocombustibles (por ejemplo, etanol). En esta realización, los presentes líquidos iónicos ofrecen ventajas técnicas considerables: Mediante la variación de la temperatura de la mezcla, el grado de disociación del LI ácido/base conjugado cambiará la producción de ambas especies ácidas y básicas en solución, lo que permite (por ejemplo) el aumento de la velocidad y de la selectividad en la despolimerización de biopolímeros en sus monómeros constituyentes. Esto puede mejorarse mediante la adición de reactivos tales como alcoholes, agua, otros disolventes
45 u otros co-catalizadores.

Sobre la base de lo anterior, los nuevos líquidos iónicos se pueden utilizar en la despolimerización de lignocelulosa (para bioetanol, aceites de pirólisis y otras materias primas), por ejemplo, de la siguiente manera:

50 La muestra de lignocelulosa solvatada (de acuerdo con los etapas anteriores) puede ser tratada térmicamente para despolimerizar (degradación química) los biopolímeros de lignocelulosa (por ejemplo, la celulosa) a un estado tal que sean más fácilmente disponibles para la digestión enzimática o una modificación química adicional después de la recuperación. Esto puede ser ayudado por la adición de un catalizador (por ejemplo, ácido orgánico o inorgánico, metales de valencia mixta) y/o un co-reactivo.

55 En una realización particular, una mezcla de lignocelulosa solvatada (obtenida, por ejemplo, de acuerdo con las etapas anteriores) se agita a intervalos de temperatura específicos para la reactividad de los reactivos químicos adicionales. A esta solución se añaden los reactivos a una velocidad específica y la mezcla se agita hasta que la reacción se considera completa.

De acuerdo con una realización, el método de despolimerización de materiales lignocelulósicos de acuerdo con la presente invención comprende:

- 5 - poner en contacto el material lignocelulósico con un líquido iónico formado por un ácido conjugado derivado de una base orgánica fuerte de amidina o guanidina y un ácido más débil a una temperatura de 130°C o menos para lograr al menos una disolución parcial de los componentes celulósicos del material lignocelulósico,
- someter la solución así obtenida a una temperatura por encima de 130°C para despolimerizar al menos parcialmente los componentes disueltos,
- 10 - recuperar al menos una parte de la parte del material lignocelulósico disuelto y despolimerizado por al menos la disociación parcial del ácido conjugado,
- recuperar al menos una parte de la base orgánica disociada y el ácido,
- formar un ácido conjugado de la base y el ácido recuperados, y
- poner en contacto el ácido conjugado así formado con material lignocelulósico en un procedimiento de tratamiento de material lignocelulósico.

15 Preferiblemente, el material lignocelulósico se disuelve en el líquido iónico a una temperatura por debajo de 125°C, en particular, por debajo de 120°C, y se despolimeriza a una temperatura por encima de 135°C, preferiblemente por encima de 140°C y hasta aproximadamente 220°C.

20 La consistencia del material lignocelulósico en el líquido iónico tiene aproximadamente de 1 a 40% en peso, calculado a partir del peso total de la dispersión. Normalmente, la consistencia es de aproximadamente 5 a 25% en peso.

Mediante las etapas anteriores, se despolimeriza al menos 10% en peso, preferiblemente al menos 20% en peso, en particular al menos 30% en peso, adecuadamente al menos 50% en peso del material lignocelulósico. El material despolimerizado se recupera y posteriormente se procesa para dar mono y oligosacáridos.

25 El producto y el líquido iónico se recuperan entonces mediante alguna de las etapas detalladas arriba. Por ejemplo, el líquido iónico puede ser destilado bajo presión reducida de la mezcla de reacción que abandona las lignocelulosas restantes despolimerizadas parcial o completamente.

30 En el caso de la producción de bioetanol, este residuo de destilación puede ser sometido a digestión enzimática (de células enteras, preparados de enzimas o enzimas purificadas). Opcionalmente, el material también puede ser además fraccionado mecánicamente o mediante disolventes antes de la digestión para proporcionar el aumento de los rendimientos/las selectividades. Después de la digestión, el fraccionamiento mecánico o mediante disolventes, las fracciones no de polisacáridos se pueden utilizar como materias primas químicas para otros procedimientos.

Al eliminar el líquido iónico por destilación el riesgo de envenenamiento del líquido iónico de los preparados de enzimas o microorganismos se reduce en gran medida o incluso se elimina.

35 En el caso de la producción de sustancias químicas de las materias primas o combustibles a partir de lignocelulosa el residuo de destilación puede volver a destilarse a temperaturas más elevadas para eliminar los productos químicos con ebullición más alta (tales como furanos, fenoles, LGO, LGA, pequeños compuestos orgánicos, etc.) en un estado enriquecido o como mezclas de compuestos para su uso como preparaciones de las materias primas o combustibles de origen biológico. Además, la degradación se puede conseguir durante la destilación, lo que podría ser ayudado por el uso de un catalizador heterogéneo u homogéneo (por ejemplo, exceso de ácido orgánico o inorgánico, metales de valencia mixta, zeolitas) y/o una corriente de gas (por ejemplo, aire, ozono u oxígeno).

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la invención.

Ejemplo 1. Síntesis y puntos de fusión de carboxilatos de 1,1,3,3-tetrametilguanidinio.

45 Procedimiento general: Se añadió gota a gota (durante 1 minuto) ácido propiónico (11,9 ml, 1 eq) a TMG (20,0 ml, 1 eq.) en un matraz abierto. La energía liberada durante la adición rindió el producto líquido en agitación para dar un líquido transparente. Este se dejó enfriar en atmósfera de argón para dar un sólido cristalino blanco (p.f. 62°C, 100% de rendimiento). Los rendimientos y las capacidades de disolución de la celulosa de las sales fundidas se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Líquido iónico	Anión	Punto de fusión/°C	Solvatación de celulosa
[TMGH] [CO ₂ H]	formiato	77-83	++
[TMGH] [OAc]	acetato de etilo	90-97	+++
[TMGH] [CO ₂ Et]	propionato	62	+++
[TMGH] [CO ₂ nPr]	butirato de etilo	67	+
[TMGH] [CO ₂ nBu]	valerato	60	-
[TMGH] [CO ₂ nAm]	hexanoato	43	-
[TMGH] [CO ₂ CF ₃]	trifluoroacetato	40	-

Ejemplo 2. Destilación de corto recorrido de [TMGH] [CO₂Et].

5 Se añadieron TMG (2 ml, 1 eq.) seguido de ácido propiónico (1,19 ml, 1 eq.) en el bulbo terminal del Büchi Kugelrohr (aparato de destilación de corto recorrido). La mezcla se agitó hasta que se formó un líquido homogéneo claro. La presión dentro del aparato se redujo usando una bomba de vacío y se elevó la temperatura lentamente de 100°C a 200°C durante un período de 1 h, con sólo el bulbo terminal insertado en la estufa. El segundo bulbo se enfrió con agua con hielo para recoger el destilado. Después de que la destilación fuera completada, un sólido cristalino blanco (3,00 g, 99% de rendimiento) se había depositado en el segundo bulbo con un residuo (20 mg) a la izquierda en el bulbo terminal. El análisis de ¹H y ¹³C RMN identificó un precipitado blanco como [TMGH] [propionato] a una pureza > 99%.

Ejemplo 3. Solvatación de celulosa a una consistencia del 5% p/p en [TMGH] [CO₂Et].

15 Se añadió celulosa microcristalina comercial (CMC, 1,0 g) en TMG (12,60 ml). Después, se añadió ácido propiónico (7,50 ml) durante un período de 1 min con agitación hasta que fue formado un líquido con MCC dispersado por todos lados. La mezcla se calentó a 90°C hasta que se formó un líquido claro.

Ejemplo 4. Despolimerización parcial de celulosa a una consistencia de 10% p/p en [TMGH][OAc] a 105°C, en comparación con [emim] [OAc].

20 Se añadió celulosa microcristalina comercial (CMC, 1,0 g) en TMG (12,60 ml). Después, se añadió ácido acético (5,75 ml) durante un período de 1 min con agitación hasta que fue formado un líquido con CMC dispersada por todos lados. La mezcla se calentó a 105°C durante 18 h. La muestra se regenera a partir de agua y la distribución del peso molecular se determinó de acuerdo con un método de la bibliografía (J. Agric. Food Chem. 2011, 59, 829-838.) frente a la CMC no tratada (DP = 381) y una muestra, que había sido pre-disuelta en acetato de 1-etil-3-metilimidazolio ([emim] [OAc], lolitec, 95%) y tratada en las mismas condiciones. El peso molecular de las muestras tratadas fue determinado disminuyendo en un pequeño grado, dando los valores DP de 307 y 292 para las muestras regeneradas a partir de [TMGH] [OAc] y [emim] [OAc], respectivamente. La disolución y el tratamiento de celulosa a temperaturas moderadas (-100°C) permite la preservación del peso molecular del biopolímero, en comparación con los líquidos iónicos rivales, tales como [emim] [OAc].

Ejemplo 5. Despolimerización de la celulosa a una consistencia del 10% p/p [TMGH] [CO₂Et] a 160°C.

30 Se añadió celulosa microcristalina comercial (CMC, 1,0 g) en TMG (12,60 ml). Después, se añadió ácido propiónico (7,50 ml) durante un período de 1 min con agitación hasta que fue formado un líquido con MCC dispersado por todos lados. La mezcla se calentó a 160°C durante 4 horas. La muestra se regenera por adición de agua, se centrifuga y seca para dar un polvo blanco (0,10 g, 10% de rendimiento). El polvo seco era soluble en d6-DMSO y se encontró que se sometía a propionilización parcial en los grupos hidroxilo de celulosa (Figura 3). El bajo rendimiento indica una degradación masiva de la celulosa a oligosacáridos y pesos moleculares más bajos. Por lo tanto, la disolución de la celulosa y el tratamiento a temperaturas elevadas, > 130°C, permite la despolimerización, por ejemplo, para ayudar a la producción de biocombustibles. Mientras que las temperaturas más bajas, <130°C, conservan generalmente el peso molecular, en ausencia de cualquier especie catalítica adicional.

Ejemplo 6. La extracción de madera de abeto de Noruega con [TMGH] [CO₂Et] a diferentes temperaturas.

40 Se añadió serrín de abeto de Noruega (CMC, 0,75 g) en TMG (12,60 ml). Después, se añadió ácido propiónico (7,50 ml) durante un período de 1 min con agitación hasta que fue formado un líquido con serrín dispersado por todos lados. La mezcla se calentó a diversas temperaturas durante 48 horas en un reactor a presión. Las muestras fueron regeneradas a partir de agua y se centrifugaron para producir polvos de rendimiento, color y contenido de lignina

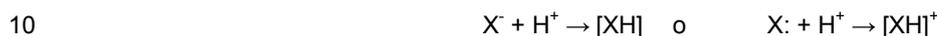
variables (Tabla 3). Los rendimientos decrecientes a temperaturas >130°C son indicativos de una despolimerización masiva del componente polisacárido en las muestras de madera.

Tabla 3.

Tratamiento (°C)	Rendimiento (%)	Color
80	100	marrón claro
100	103	marrón claro
120	104	marrón
140	82	marrón
160	55	marrón oscuro
180	67	marrón oscuro

5 Ejemplo 6. Cálculo de afinidades de protón (ΔH_{pa}).

Los valores de ΔH_{AP} se calcularon utilizando la teoría de perturbaciones Møller-Plesset de segundo orden (MP2) con una base 6-311 + G (d,p) fijada desde las estructuras optimizadas MP2 / 6-311 + G (d,p). Esto involucró un cálculo de las energías electrónicas MP2 (E_{elec}) y las energías de punto cero (EPC) para cada especie (protonada y no protonada). Las ecuaciones utilizadas para calcular ΔH_{AP} para las reacciones:



son las siguientes:

$$\Delta H_{AP} = E_X - E_{XH} - 5/2RT$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{rot} + E_{trans} + EPC \quad (E_{tot} \text{ válida tanto para } E_{XH} \text{ y } E_X)$$

$$E_{rot} = RT \quad (\text{energía de rotación para especies lineales})$$

$$15 \quad E_{rot} = 3/2RT \quad (\text{energía de rotación para especies poliatómicas no lineales})$$

$$E_{trans} = 3/2RT \quad (\text{energía de traslación para todas las especies})$$

$$R = 0,0019872 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 298,15 \text{ K}$$

20 E_{elec} y EPC se obtienen a partir del resultado del cómputo. Los cálculos *ab initio* se realizaron con GAMESS (enero de 2009). Un archivo de entrada típico (TMG) es el siguiente:

```

$CONTRL SCFTYP=RHF MLEVEL=2 RUNTYP=OPTIMIZE
QMTTOL=0.0000001 ICUT=11 ICHARG=0 MULT=1 COORD=UNIQUE $END
$SYSTEM MEMORY=400000000 $END
$SYSTEM MEMDDI=60 $END
$BASIS GBASIS=N311 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 DIFFSP=,TRUE. $END
$STATPT NSTEP=500 OPTTOL=0.00001 HSEND=,T. $END
$FORCE PURIFY=,T. NVIB=2 $END
$ZMAT DLC=,T. AUTO=,T. $END
$SCF DIRSCF=,T. DIIS=,T. FDIFF=,F. $END
$DATA
TMG MP2 6-311+G(d,p)
C1
C 6 0.00000000 0.00000000 0.00000000
      N 7 0.03300000 -1.43100000 0.29500000
      C 6 -0.45900000 -1.88600000 1.50100000
      N 7 -1.64500000 -1.31700000 1.90600000
      C 6 -2.82400000 -1.54300000 1.06700000
      H 1 -3.60500000 -0.81100000 1.29700000
      H 1 -3.22600000 -2.54700000 1.24300000
      H 1 -2.59500000 -1.45000000 0.00100000
      C 6 -1.96000000 -1.19200000 3.32500000
      H 1 -1.07800000 -0.87500000 3.89200000
      H 1 -2.32000000 -2.14300000 3.73300000
      H 1 -2.73500000 -0.43400000 3.48100000
      N 7 0.15800000 -2.79900000 2.17800000
      H 1 -0.38600000 -3.01800000 3.00900000
      C 6 1.20400000 -2.11100000 -0.26100000
      H 1 1.06200000 -3.19700000 -0.26400000
      H 1 2.10400000 -1.86900000 0.31600000
      H 1 1.37000000 -1.81100000 -1.30100000
      H 1 0.27100000 0.18900000 -1.04500000
      H 1 0.70700000 0.53700000 0.64100000
      H 1 -0.99600000 0.43100000 0.14600000
      $END

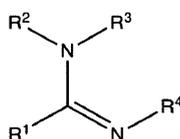
```

REIVINDICACIONES

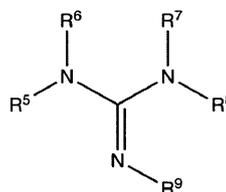
1. Un método para procesar materiales lignocelulósicos, que comprende en combinación las etapas de:

- 5
- poner en contacto el material lignocelulósico con un líquido iónico formado por un ácido conjugado derivado de una base orgánica de amidina o guanidina y un ácido, en condiciones que son propicias para al menos una disolución parcial de la componentes celulósicos del material lignocelulósico.
 - recuperar al menos una parte de la parte disuelta del material lignocelulósico por al menos la disociación parcial del ácido conjugado,
 - recuperar al menos una parte de la base orgánica disociada y el ácido,
 - formar un ácido conjugado de la base y el ácido recuperados, y
- 10
- poner en contacto el ácido conjugado así formado con material lignocelulósico en un método de procesamiento del material lignocelulósico, siendo el líquido iónico calentado a una temperatura por encima del punto de ebullición a la presión que prevalece para recuperarlo por destilación,

en donde el ácido conjugado es un líquido iónico que contiene aniones y cationes como disolvente, siendo el catión derivado de una base de amidina sustituida con la Fórmula I o una base de guanidina con la Fórmula II:



I



II

- 15
- en donde, en la Fórmula I,
- R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son los mismos o diferentes y se seleccionan de hidrógeno, grupos alquilo inferior no sustituidos o sustituidos, grupos alifáticos, grupos heterocíclicos y grupos aromáticos que tienen de 5 a 18 átomos en el anillo, al menos uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que está no sustituido u opcionalmente sustituido; y, en donde, en la Fórmula II,
- 20

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 son iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno, grupos alquilo inferior no sustituidos o sustituidos, grupos alifáticos, grupos heterocíclicos y grupos aromáticos que tienen de 5 a 18 átomos en el anillo, al menos uno de R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que está no sustituido u opcionalmente sustituido; y

- 25
- en donde la base orgánica no conjugada tiene un valor de ΔH_{AP} inferior a aprox. -240 kcal/mol, pero superior a aproximadamente -260 kcal/mol; y

siendo el anión derivado de un ácido con la fórmula general:



- 30
- en la que, X significa un anión seleccionado del grupo de halógeno, sulfato, nitrato, nitrito, fosfato, fosfinato, carboxilato, sulfonato, organosulfatos, organosulfonatos, organofosfatos, organofosfonatos o combinaciones de los mismos; y, en donde, el anión del ácido no conjugado tiene una ΔH_{AP} menor que aproximadamente -300 kcal/mol, preferiblemente menor que -320 kcal/mol y, en particular, menor que -325 kcal/mol

- 35
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la base de guanidina es un derivado de un derivado de tetraalquil-guanidina, en donde los grupos alquilo son metilo, etilo o *n*- o *i*-propilo, y el anión se deriva de un ácido clorhídrico, de un ácido carboxílico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o a partir de dimetilhidrógenofosfato, metilhidrógenofosfonato, ácido fosfínico o sus combinaciones.

- 40
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde la diferencia en la afinidad de protón en fase gaseosa ($\Delta\Delta H_{AP}$) entre el anión del ácido conjugado ($\Delta H_{AP}(\text{anión})$) y la base conjugada ($\Delta H_{AP}(\text{base})$) es aprox. 95 kcal/mol, más o menos aprox. 65 kcal/mol, preferiblemente aprox. 95 kcal/mol, más o menos aprox. 25 kcal/mol.

en donde:

$$\Delta\Delta H_{PA} = \Delta H_{PA(\text{base})} - \Delta H_{PA(\text{anion})}$$

5 4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la porción disuelta se recupera mediante disociación termolítica o química disociando el líquido iónico para precipitar la parte disuelta del material lignocelulósico, y preferiblemente el líquido iónico se calienta a una temperatura de aproximadamente 50 a 300°C, en particular de aproximadamente 75 a 250°C, preferentemente a una temperatura por encima de su punto de ebullición a la presión que prevalece.

10 5. Una solución que contiene celulosa y un líquido iónico, que comprende aniones y cationes como disolvente, siendo el catión la 1,1,3,3-tetrametilguanidina, y el anión siendo derivado de un ácido Brønsted, en donde el anión del ácido unconjugado tiene una ΔH_{PA} menor que aproximadamente -300 kcal/mol, preferiblemente menor que -320 kcal/mol y, en particular, menor que -325 kcal/mol.

6. La solución de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el anión se deriva de un ácido Brønsted que tiene la fórmula general:

HX

II

15 en la que, X significa un anión seleccionado del grupo de halógeno, sulfato, nitrato, nitrito, fosfato, fosfinato, carboxilato, sulfonato, organosulfatos, organosulfonatos, organofosfatos, organofosfonatos o combinaciones de los mismos.

7. La solución de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el anión se deriva de ácido clorhídrico, de un ácido carboxílico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o a partir de dimetilhidrógenofosfato, metildihidrógenofosfonato, ácido fosfínico o sus combinaciones.

20 8. La solución de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el líquido iónico es hidrógenopropionato de 1,1,3,3-tetrametilguanidinio.

9. El uso de un método de acuerdo con las reivindicaciones de 1 a 4, para disolver celulosa para la producción de biocombustibles.

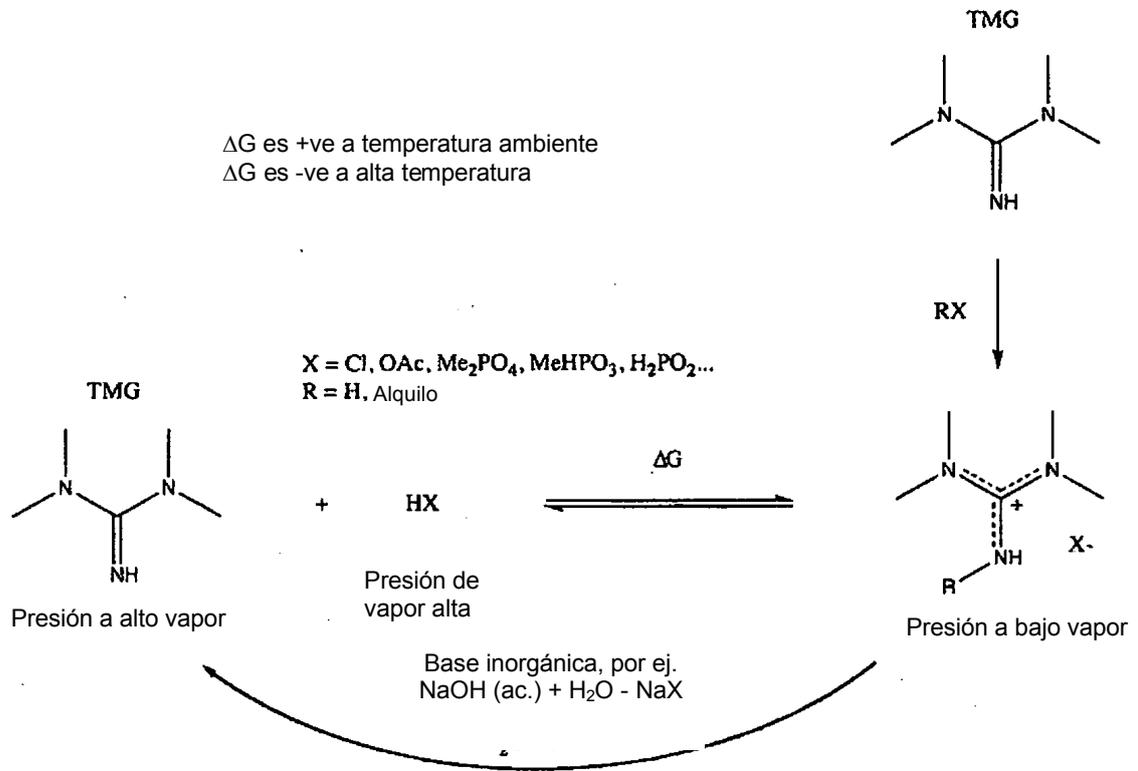
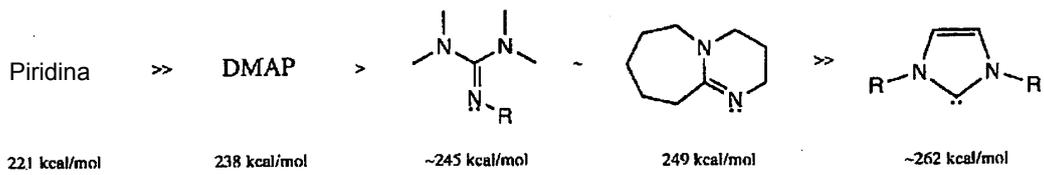
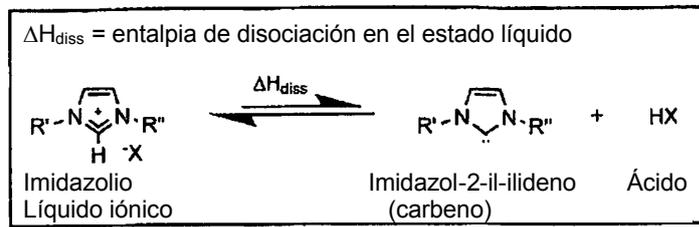


Fig. 1



Afinidades de próton en fase gaseosa a un nivel de MP2/6-311 + G(d,p) de teoría

Fig. 2

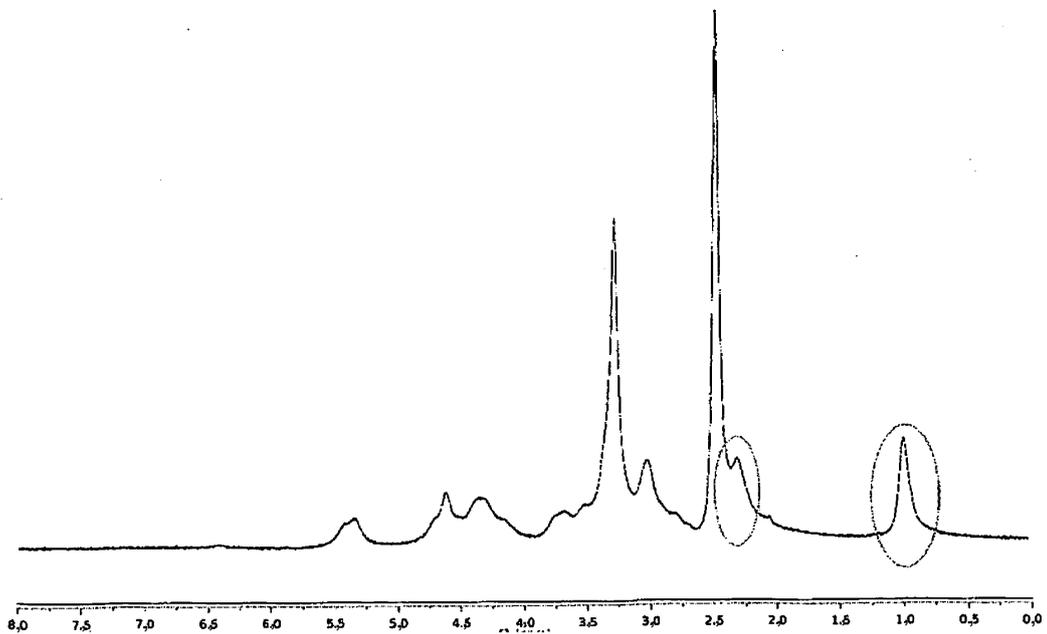


Fig. 3