

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 281**

51 Int. Cl.:

**C08H 8/00** (2010.01)

**C08B 15/00** (2006.01)

**C13K 1/02** (2006.01)

**C12P 7/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2006 PCT/DK2006/000419**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.01.2007 WO07009463**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2006 E 06753356 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 1910448**

54 Título: **Método y aparato para la conversión de material celulósico en etanol**

30 Prioridad:

**19.07.2005 EP 05015641**  
**19.07.2005 US 700323 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.03.2017**

73 Titular/es:

**INBICON A/S (100.0%)**  
**KRAFTVEERKSVEJ 53**  
**7000 FREDERICIA, DK**

72 Inventor/es:

**HOLM CHRISTENSEN, BØRGE y**  
**HOLM GERLACH, LENA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 606 281 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 y aparato para la conversión de material celulósico en etanol

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a métodos sostenibles para la conversión rentable y energéticamente eficaz de biomasa lignocelulósica en etanol y a otros productos basados en pre-tratamiento hidrotérmico continuo seguido de hidrólisis enzimática, fermentación y recuperación de etanol.

10

Antecedentes de la invención

15 La biomasa lignocelulósica contiene cantidades variables de celulosa, hemicelulosa, lignina y pequeñas cantidades de proteína, pectina, cera, cloruro de potasio y otros compuestos inorgánicos. La biomasa lignocelulósica se debe entender en su sentido más amplio, por lo que aparte de la madera, los residuos agrícolas, los cultivos energéticos también comprenden diferentes tipos de residuos procedentes de la industria y los hogares. La biomasa celulósica es un recurso extenso mal explotado, y en algunos casos un problema de residuos. Sin embargo, las hexosas de celulosa se pueden convertir por la levadura en etanol combustible para el que existe una demanda cada vez mayor. Las pentosas de hemicelulosa todavía no se pueden convertir comercialmente en etanol pero hay en desarrollo 20 varios microorganismos etanologénicos prometedores con la capacidad de convertir las pentosas y hexosas.

El coste de producción de etanol combustible a partir de materias primas lignocelulósicas en la actualidad es mucho más alto que a partir de materias primas de almidón/azúcar.

25 Hasta hace poco, el coste de las enzimas celulolíticas para la conversión de la materia prima celulósica tratada previamente en azúcares fermentables ha sido prohibitivo.

Este coste se ha reducido drásticamente gracias al exitoso trabajo de investigación llevado a cabo por Novozymes y Genencor, patrocinado por el Departamento de Energía, Estados Unidos

30

Sin embargo, son necesarias reducciones de costes adicionales para establecer una explotación comercialmente viable de las enormes cantidades de materias primas lignocelulósicas.

35 Técnica anterior

La mayoría de los métodos de la técnica anterior muelen o trituran el material de alimentación en un polvo, que después se mezcla con agua para formar una suspensión. Esto tiene algunas desventajas:

- 40 • Gran consumo de energía para moler o triturar
- Gran capital y costes operativos para moler o triturar
- 45 • Se necesitan grandes cantidades de líquido para suspender las partículas en una suspensión bombeable que se pueda procesar
- Es difícil volver a eliminar el líquido por deshidratación mecánica

Además, una gran proporción de la técnica anterior solamente se analiza a escala de laboratorio, y no sugieren soluciones para el aumento de escala a escala industrial.

50

La conversión de material celulósico en etanol por lo general comprende un pre-tratamiento antes de la hidrólisis real de la celulosa en azúcares fermentables, con el fin de hacer que la celulosa sea accesible a enzimas o productos químicos. El impacto total de las temperaturas elevadas, el tiempo de retención, y los productos químicos se conocen como la severidad del proceso. Esto significa, que se pueden conseguir los mismos resultados por ejemplo, 55 con un tiempo de retención más corto, si la temperatura es más alta. Con el fin de hacer que la celulosa esté accesible a las celulasas, la mayor parte de los métodos de pre-tratamiento de la técnica anterior tratan de disolver y eliminar la mayor cantidad de hemicelulosa y lignina posible, con el fin de crear "poros" más grandes y permitir un mayor contacto entre la celulosa y la celulasas. Los problemas asociados a los inhibidores producidos por este tipo de pre-tratamiento se resuelven de diferentes maneras, tales como mediante la introducción de una etapa de detoxificación, o por eliminación de los componentes disueltos tan pronto como sea posible.

60

En "The Alcohol Textbook", tercera edición, 1999, capítulo 9, J.S. Tolan ofrece una visión general del proceso de producción de etanol combustible a partir de biomasa celulósica implementado en la planta piloto de logen.

65 Tolan subraya que es necesario un proceso de pre-tratamiento con el fin de hacer que la celulosa esté accesible a enzimas y compara tres opciones:

– Pre-tratamiento a base de disolvente, en el que los disolventes orgánicos disuelven la lignina. Sin embargo, la lignina no se considera una barrera significativa a la celulosa.

- 5
- Pre-tratamiento con álcalis, que no formará furfural, pero se ha informado de la destrucción de la hemicelulosa.
- El pre-tratamiento con ácido diluido es preferido por logen, porque es poco agresivo para la hemicelulosa y produce un material con una alta área específica. Por este método, la lignina se despolimeriza, pero no se disuelve, y los bajos niveles de ácido eliminan la necesidad de su recuperación. Como resultado del pre-tratamiento de logen, la estructura fibrosa del material de alimentación se destruye, y adquiere una textura fangosa y de un color marrón oscuro.
- 10

Las celulasas se preparan principalmente a partir del hongo *Trichoderma* en un cultivo líquido sumergido en recipientes de fermentación. La producción de enzimas en la planta de etanol tiene las ventajas de que esa purificación, concentración y almacenamiento se pueden omitir, y se puede utilizar una parte del azúcar de hidrólisis para la producción de la enzima.

15

Después del pre-tratamiento de logen, el material de alimentación se transporta al depósito de hidrólisis como una suspensión con el 15-20 % de sólidos, o tanto como se pueda manejar. La agitación en el tanque es más suave que la que se usa normalmente en un tanque de fermentación, pero tiene que ser suficiente para mantener los sólidos dispersos y mover el material. La hidrólisis tiene una duración de 5-7 días. La viscosidad disminuye, y las partículas de lignocelulosa se hacen más pequeñas. Aproximadamente se convertirá el 80-95 % de la celulosa, mientras que el resto es inaccesible a las enzimas ya que está cubierta con la lignina.

20

Con la conversión enzimática de celulosa en glucosa, la inhibición del producto de celobiosa y glucosa es un problema. A menudo se ha sugerido llevar a cabo un proceso de fermentación y sacarificación simultáneas (SSF), a fin de superar la inhibición del producto de glucosa en  $\beta$ -glucosidasa. Sin embargo, el proceso de fermentación y sacarificación simultáneas (SSF) tiene condiciones de funcionamiento no óptimas, debido a que las temperaturas óptimas para las enzimas (50 °C) y la levadura (28 °C) están demasiado separadas, y la temperatura del medio (37 °C) presenta un alto riesgo de contaminación microbiana. Otra posibilidad es la producción de  $\beta$ -glucosidasa por separado, que conlleva costes adicionales por un proceso de fermentación adicional. Logen ha optado por desarrollar cepas de *Trichoderma*, que producen más  $\beta$ -glucosidasa.

25

Tolan describe una tasa de conversión que se reduce de forma notable. Después de 24 horas, es menos del 2 % de la tasa inicial. Las razones de esta disminución no se entienden completamente.

30

Tolan enumera varias posibilidades para mejorar la eficiencia de la enzima:

35

- Más enzima, tiempo más corto, que, sin embargo, los presentes inventores y Tolan consideran desventajoso desde el punto de vista económico.
  - Reciclaje de enzima, que sin embargo requiere más investigación.
  - Sistemas de carga continua o discontinua. Esto podría permitir una alta concentración de celulosa en todo momento.
  - Mejores enzimas celulasa. Mucha investigación ya se había realizado, pero el enfoque puede seguir desarrollándose con nuevas técnicas en biología molecular.
  - Nuevos reactores. Mucha investigación ya se había realizado, sin embargo, una mejor comprensión de cómo funcionan las enzimas sería útil en la evaluación de nuevos reactores.
  - Mejor pre-tratamiento. Este enfoque ha sido ampliamente estudiado; sin embargo, aún es posible mejorarlo.
- 40
- 45
- 50

Después de la hidrólisis, el material insoluble, principalmente la lignina y la celulosa residual, se separan de la fracción líquida por la placa y el filtro de marco, y se lava 2-3 veces con agua para obtener una alta recuperación de azúcar. La fracción líquida se bombea a los tanques de fermentación, la fracción sólida se seca por pulverización y se quema para generar energía para la planta. Tolan se refiere al trabajo en curso de hallar microorganismos, que pueden fermentar azúcares C5 a etanol, que en ese momento todavía no se ha realizado correctamente.

55

El informe NREL 99-10600/18 "Acid hydrolysis reactors, Batch system" "Process design and cost estimate of critical equipment in the biomass to ethanol process", describe que la corrosión de los equipos es un problema grave, en condiciones ácidas y a altas temperaturas (alta severidad). Con los procesos por lotes, es un problema adicional para el equipo, que la temperatura se alterne entre la temperatura de procesamiento máxima y la temperatura de carga.

60

65

La patente de Estados Unidos 5.503.996 (Torget) desvela una pre-hidrólisis de lignocelulosa, en la que se pasa una solución ácida a través de partículas de lignocelulosa con la eliminación de los componentes solubles a medida que se forman utilizando un sistema de flujo a través, en el que el líquido se mueve con respecto a la lignocelulosa sólida. Durante la pre-hidrólisis, la biomasa caliente se separa en una fracción sólida y un hidrolizado, de la cual este último contiene más del 90 % de los azúcares de la hemicelulosa, hasta el 25 % de los azúcares de celulosa y del 20 al 50 % de la lignina Klason. El método de la patente de Estados Unidos 5.503.996 alcanza este grado de hidrolización con una cantidad de ácido añadido relativamente pequeña.

La patente de Estados Unidos 6.228.177 (Torget) desvela un proceso de lavado en caliente después del pre-tratamiento, con el fin de evitar que la lignina se recondense/reprecipite en la celulosa. El lavado en caliente se lleva a cabo a aproximadamente 140 °C, que es una temperatura significativamente más baja que la temperatura del pre-tratamiento. Se añade ácido, durante el pre-tratamiento o durante el lavado con agua caliente. Se ha medido la mejora de la digestibilidad de la celulosa después del lavado con agua caliente. Mediante la combinación de los dos procesos descritos por Torget, se solubiliza una parte sustancial de la lignina (20-50 %) de la cual la mayor parte se elimina por lavado junto con la hemicelulosa por el lavado en caliente. Sin embargo, el agua de lavado con la mezcla de azúcares de la hemicelulosa y la lignina solubilizada es muy difícil de convertir económicamente en productos comercializables.

Enerkem Technologies, Canadá, han desarrollado el método de pre-tratamiento "FIRST", en el que la materia prima se impregna con ácido seguido de tratamiento rápido con vapor. Este método tiene la ventaja de que puede funcionar con una alta proporción de materia seca a líquido. El uso de ácido da lugar a diferentes problemas tales como la formación de inhibidores y el coste adicional relacionado con la recuperación y la manipulación del ácido.

La patente de Estados Unidos n.º 6.555.350 B2 (Birgitte Ahring y Anne Belinda Thomsen) desvela un método de pre-tratamiento basado en la oxidación húmeda alcalina o la explosión de vapor en el que el efluente procedente de la fermentación de etanol se trata con microorganismos para generar biogás y para reducir el contenido de sustancias inhibitoras en el efluente de agua a un nivel que permita que su mayor parte se pueda reciclar en el proceso, que por un proceso sin el biogás.

La patente de Estados Unidos 2005/0069998 (Ballesteros) describe un método de pre-tratamiento sin el uso de ácido o de otros productos químicos. El método se basa en la explosión de vapor seguida de la separación en las fracciones líquidas y sólidas. La fracción sólida se somete a sacarificación y fermentación simultáneas (SSF), utilizando una cepa de levadura resistente al calor con el fin de superar el problema de las diferentes temperaturas óptimas descrito por Tolan. Se describe que el método es discontinuo, y que el reactor se abre y cierra manualmente. No hay ninguna indicación de cómo escalar el método a un método de producción industrial.

El documento WO 03/071025 A2 (Gervais) desvela un proceso de tratamiento de un material lignocelulósico para producir bio-etanol. El proceso del documento WO 03/071025 A2 comprende exponer el material lignocelulósico a condiciones que incluyen un pH no inferior a aproximadamente 8, y el vapor a una primera presión para producir un primer producto; y la descarga explosiva del primer producto a una segunda presión menor que la primera presión para producir un segundo producto; y el procesamiento adicional de este segundo producto para producir bioetanol y otros coproductos. Está claro a partir de la descripción del documento WO 03/071025 A2 que el proceso tiene por objeto eliminar la mayor cantidad posible de lignina del material lignocelulósico. En consecuencia, el documento WO 03/071025 A2 no sugiere el objetivo de mantener al menos el 80 % del contenido de lignina del material celulósico antes del pre-tratamiento en la fracción de fibra en forma sólida. Además, el documento WO 03/071025 A2 no desvela la inclusión de una etapa de remojo separada, empapando el material celulósico antes del pre-tratamiento hidrotérmico.

El consumo de energía para la producción de etanol a partir de grano es relativamente alto debido a la gran demanda de vapor para la destilación, evaporación, calefacción, etc. El consumo total por kg de etanol en las operaciones modernas equivale a aproximadamente 3,25 Mcal de vapor y 0,33 Mcal o 0,38 kWh de electricidad correspondiente a aproximadamente el 50 % del valor bruto de calefacción del etanol (7 Mcal/kg). Para cubrir esta demanda, la mayoría de las plantas de etanol tienen instalaciones de generación de vapor, pero obtienen electricidad de la red. Algunas plantas de etanol tienen una planta de producción combinada de calor y energía (PCCE) con capacidad de producir todo el vapor y la electricidad requeridos por el proceso de producción, pero que están conectadas a la red, lo que les permite obtener y entregar cantidades moderadas de electricidad.

El consumo de energía para la producción de etanol a partir de materias primas lignocelulósicas, tales como paja de cereal y rastrojo de maíz usando los métodos descritos en la técnica anterior es mucho mayor en términos de vapor y electricidad con respecto a la producción a base de almidón/azúcar. Por lo tanto, es de gran interés la integración con una planta de producción combinada de calor y energía (PCCE).

Una revisión del estado de la técnica en este campo se ofrece en el documento "Co-production of bio-ethanol, electricity and heat from biomass residues" J.H. Reith et al., presentado en la 12ª Conferencia europea y exposición de tecnología sobre biomasa para energía, industria y protección del clima de 2002.

En este trabajo se compara la producción actual de etanol a partir de cultivos de almidón/azúcar con la producción de celulosa a etanol en fase de desarrollo.

5 El documento propone una conversión térmica de la cantidad sustancial de residuos no fermentables en un gasificador integrado y un sistema de ciclo combinado para proporcionar el requerimiento de vapor y electricidad totales para el proceso de producción y un excedente de energía eléctrica para su exportación a la red, lo que resulta en una eficiencia energética total del sistema del 56 al 68 %.

Este trabajo destaca

- 10
- que no hay disponible ningún sistema de fermentación adecuado para la fermentación de pentosas procedentes de la fracción de hemicelulosa,
  - que se requiere al menos un incremento de la rentabilidad de 10 veces de la celulosa,
- 15
- que el consumo de agua es de 3-5 veces mayor que para la producción de etanol a partir de almidón/azúcar, y que
  - los costes de capital deben reducirse en un 30 %
- 20

con el fin de conseguir los costes de producción de etanol competitivos con etanol a partir de cultivos de azúcar/almidón.

25 El informe NREL "Bioethanol Co-location study" llega a la conclusión de que existen grandes ventajas en la co-localización de una planta de material de etanol celulósico con una planta de producción combinada de calor y energía (PCCE), y que las ventajas son aún mayores por la co-ubicación con una PCCE que se introduce con combustible fósil. Algunas de las principales ventajas son:

- 30
- reducción de los costes de capital,
  - fácil acceso a vapor y electricidad de bajo coste,
  - equipos para quemar el residuo de lignina/celulosa,
- 35
- reducción de los costes operativos,
  - suministro de combustible seguro,
  - acceso a la red de transmisión y distribución establecida para la bioelectricidad.
- 40

El informe subraya que la manipulación y la co-combustión de la lignina es probable que conduzca a problemas técnicos, ya que la lignina es un material muy diferente del carbón.

45 Otro problema que se subraya en el informe es la dificultad para conseguir economías de escala con residuos lignocelulósicos solos, ya que el transporte de larga distancia es ambiental y económicamente prohibitivo. El informe sugiere que se desarrollen métodos para utilizar una mezcla de residuos lignocelulósicos y materiales de alimentación de almidón/azúcar o cultivos energéticos lignocelulósicos con el fin de conseguir una economía de escala.

50 Descripción de la invención

La presente invención proporciona un método para la conversión de material celulósico en etanol y otros productos, el material celulósico que comprende al menos celulosa, lignina, hemicelulosa y ceniza, método en el que el material celulósico se limpia y se somete a pre-tratamiento hidrotérmico continuo sin la adición de ácidos o bases u otros productos químicos, que se deben recuperar, y en cuyo método se producen un líquido y una fracción de fibra, la fracción de fibra que se somete a licuefacción enzimática y sacarificación, el método que incluye la fermentación y la recuperación de etanol del producto, el método que comprende:

- 55
- la realización del pre-tratamiento hidrotérmico sometiendo el material celulósico a al menos una operación de remojo, y transportar el material celulósico a través de al menos un reactor a presión que define una zona de presión del reactor a una presión elevada; el material celulósico que se calienta a una temperatura entre 170 y 230 °C, y sometiendo el material celulósico a al menos una operación de prensado, creando una fracción de fibra y una fracción líquida;
  - en el que la temperatura y el tiempo de residencia para el pre-tratamiento hidrotérmico se seleccionan a una severidad inferior a la requerida para los pre-tratamientos que buscan la máxima eliminación de hemicelulosa de
- 60
- 65

la fracción de fibra, tal que al menos el 80 % del contenido de lignina del material celulósico antes del pre-tratamiento se mantiene en la fracción de fibra en estado sólido;

- la descarga de la fracción de fibra prensada de la zona de presión del reactor a una zona cerrada aguas abajo, que está a una presión más baja que la zona de presión del reactor, mientras se recoge el vapor liberado sin el acceso de aire;
- la descarga de la fracción líquida del reactor a presión a una segunda zona cerrada, que está a una presión más baja que la zona de presión del reactor, mientras se recoge el vapor liberado sin el acceso de aire;
- dicho prensado de dicho material celulósico que tiene lugar mientras dicho material celulósico todavía está bajo presión o después de que se haya descargado de dicho al menos un reactor a presión.

En una realización preferida de la presente invención, el material celulósico se limpia de arenas, piedras y otros objetos pesados indeseables mediante limpieza en húmedo utilizando la fracción líquida como agua de lavado.

En una realización preferida de la presente invención, los objetos de gran tamaño, que fluyen junto con el material celulósico en el proceso de limpieza, siguen al material celulósico y a la fracción de fibra aguas abajo, y se eliminan antes de la fermentación o antes de la recuperación del producto.

En una realización preferida de la presente invención, el material celulósico se empapa en la fracción líquida en un reactor de remojo a presión ambiente antes de que entre en dicho reactor a presión.

En una realización preferida de la presente invención, el material celulósico se deshidrata durante la transferencia desde el reactor de remojo al reactor a presión.

En una realización preferida de la presente invención, el material celulósico se carga en porciones dentro de dicho reactor a presión desde una zona de presión aguas arriba, que está a una presión más baja que la zona de presión del reactor, el material celulósico que se carga por un sistema de esclusa que comprende al menos dos bloqueos de presión, de los cuales al menos un bloqueo de presión en cualquier momento proporciona un sellado estanco a la presión entre dicha zona de presión aguas arriba y dicha zona de presión del reactor, y en el que el material celulósico empapado se deshidrata en dicho sistema de esclusa.

En una realización preferida de la presente invención, el material celulósico se somete a fuerzas de cizallamiento en el reactor a presión.

En una realización preferida de la presente invención, la descarga y la despresurización de la fracción de fibra se llevan a cabo en forma de explosión de vapor.

En una realización preferida de la presente invención, la fracción de fibra relativamente caliente se mezcla en una solución de enzimas celulolíticas, que están a una temperatura más baja que la de la fracción de fibra, y controlando opcionalmente la temperatura de la mezcla para conseguir una temperatura óptima para la actividad de las enzimas.

En una realización preferida de la presente invención, las enzimas celulolíticas se producen en el sitio y se mezclan con la fracción de fibra junto con el sustrato.

En una realización preferida de la presente invención, las partículas cargadas de enzima de la fracción de fibra se introducen en y se mueven a través de un reactor de licuefacción alargado, lleno de un fluido de la fracción de fibra licuada.

En una realización preferida de la presente invención, la fracción de fibra licuada se transporta al fermentador después de haber pasado a través de la fracción de fibra entrante.

En una realización preferida de la presente invención, la fracción de fibra licuada se retira antes de que todas las fibras se licuen, y las fibras no licuadas y los objetos no licuables se separan de la fracción licuada antes de que se añada a la fracción de fibra entrante en el parte superior del reactor de licuefacción, y a continuación se descarga de la sección inferior en el extremo de entrada del reactor de licuefacción y se transporta al fermentador.

En una realización preferida de la presente invención, las partículas cargadas de enzima de la fracción de fibra se introducen directamente en un proceso de sacarificación y fermentación simultáneo termófilo (SSF) convirtiendo ambos azúcares C5 y C6 en etanol.

En una realización preferida de la presente invención, el proceso de sacarificación y fermentación simultáneo (SSF) está integrado con un proceso de extracción de etanol que opera a temperaturas en el caldo próximas a la temperatura de fermentación, y en el que la cerveza de fibra extraída con enzimas activas y microorganismos se recicla al reactor de fermentación.

En una realización preferida de la presente invención, el condensado de los procesos de evaporación se utiliza como agua de reposición para el pre-tratamiento hidrotérmico.

Un aparato para la conversión de material celulósico en etanol y otros productos, el material celulósico que comprende al menos celulosa, lignina, hemicelulosa y ceniza que se puede usar con la invención, el aparato que comprende un dispositivo de limpieza para la limpieza del material celulósico, un dispositivo de pretratamiento hidrotérmico para someter el material celulósico a pre-tratamiento hidrotérmico continuo sin adición de ácidos o bases u otros productos químicos, que se deben recuperar, el aparato que es adecuado para producir un líquido y una fracción de fibra, el aparato que además incluye una estructura para someter la fracción de fibra a licuefacción y sacarificación enzimática, y la estructura para la fermentación y la recuperación de etanol del producto, en el que el dispositivo de pre-tratamiento hidrotérmico está dispuesto para realizar el pre-tratamiento hidrotérmico sometiendo el material celulósico a al menos una operación de remojo; el aparato que comprende:

- al menos un reactor a presión, a través del cual se puede transportar el material celulósico, el al menos un reactor a presión que define una zona de presión del reactor operable a una presión elevada; el reactor a presión que está dispuesto para calentar el material celulósico a una temperatura entre 170 y 230 °C, el reactor a presión que además incluye un dispositivo de prensado para prensar el material celulósico para crear de este modo una fracción de fibra y una fracción líquida, mediante el cual el dispositivo de pretratamiento hidrotérmico está adaptado para mantener temperaturas y tiempos de residencia para el pre-tratamiento hidrotérmico tales que se mantiene la estructura fibrosa del material de alimentación y se mantiene al menos el 80 % de la lignina en la fracción de fibra;
- un mecanismo de descarga de la fracción de fibra para la descarga de la fracción de fibra prensada de la zona de presión del reactor a una zona cerrada aguas abajo, que está a una presión más baja que la zona de presión del reactor, mientras se recoge el vapor liberado sin el acceso de aire;
- un mecanismo de descarga de la fracción líquida para la descarga de la fracción líquida del reactor a presión a una segunda zona cerrada, que está a una presión más baja que la zona de presión del reactor, mientras se recoge el vapor liberado sin el acceso de aire.

En formas de realización, el reactor presurizado puede constituir o estar comprendido en el dispositivo de pre-tratamiento hidrotérmico.

El método de la presente invención también puede proporcionar la integración opcional con la producción de etanol a partir de materias primas de azúcar/almidón y la integración opcional con una planta de producción combinada de calor y energía (PCCE).

Un objetivo de las formas de realización preferidas de la invención es mejorar la viabilidad económica y medioambiental de la conversión del material celulósico en etanol. Con el fin de conseguir esto, es deseable que:

- El método, además de etanol, proporcione un producto orgánico residual con un bajo contenido de KCl, que se puede convertir en más energía que la demanda para el proceso.
- El método pueda utilizar varios tipos de material de alimentación, de modo que se puedan utilizar los materiales de alimentación más rentables.
- Todos los componentes del material celulósico se conviertan en productos comercializables.
- El proceso sea continuo.
- Todos los pasos del proceso puedan trabajar con una alta concentración de materia seca.
- No haya aguas residuales.
- El uso de agua de reposición sea muy bajo.
- Que la producción sea segura y fiable.
- No haya riesgo de contaminación del aire.
- Que la producción de etanol sea sostenible.

En formas de realización preferidas de la invención, algunas medidas para conseguir estos objetivos son:

- La aplicación de un proceso de pre-tratamiento hidrotérmico basado en el remojo-prensado a baja severidad, lo que permite que al menos el 80 % del contenido de lignina del material celulósico se mantenga en la fracción de fibra en forma sólida.

- La recogida del vapor liberado del proceso de pre-tratamiento hidrotérmico y su reutilización en procesos de evaporación.
- La utilización de condensado de los procesos de evaporación como agua de reposición.
- La utilización de todos los no fermentables líquidos como alimentación o fertilizantes.
- La utilización de los no fermentables sólidos como biocombustible sólido para la generación de más energía que la usada en el proceso.

En lugar de confiar en un sistema de flujo a través, donde un líquido debe moverse con respecto a los sólidos, el método de la invención utiliza preferentemente un sistema de remojo-prensado. En este contexto, remojo implica que hay suficiente líquido presente tal que una parte sustancial del mismo se puede eliminar por el dispositivo de prensado elegido. Prensado implica que una parte sustancial del líquido se vuelve a eliminar por medios mecánicos.

Las operaciones de remojo-prensado requieren que la estructura fibrosa del material de alimentación se mantenga. Por lo tanto, se prefiere que el método se lleve a cabo con un alto contenido de partículas bastante grandes.

Mediante el uso de las operaciones de prensado en remojo:

- Se puede eliminar la necesidad de demanda de energía y la molienda y trituración caras, o al menos se reduce.
- Se puede reducir la relación de agua a materia seca del material celulósico a 6:1 o incluso inferior.
- Se puede asegurar un contacto fiable entre los sólidos y el líquido con una mayor concentración de materia seca sólida en el reactor, que por un sistema de flujo a través.
- El equipo es capaz de manejar objetos de gran tamaño, tales como libros y grandes trozos de comida desperdiciada procedentes de residuos domésticos, y que queden listos para el proceso de licuefacción. Incluso objetos no fermentables tales como piezas de plástico pueden pasar el pre-tratamiento hidrotérmico y ser clasificados después de la licuefacción.

A diferencia de la mayor parte de la técnica anterior, no es un objetivo del método de acuerdo con la invención eliminar la mayor cantidad posible de hemicelulosas y lignina de la fracción de fibra durante el pre-tratamiento. Aunque los solicitantes no desean estar limitados por ninguna teoría particular, se cree que cuando la lignina se funde en presencia de agua, la lignina hidrófoba forma microgotas, que solidifican a temperaturas más bajas y forman micropartículas sin ningún o muy poco efecto protector de la celulosa. Cuando la hemicelulosa y la lignina no tienen que ser eliminadas de la fracción de fibra, el pre-tratamiento puede tener lugar a una menor severidad.

Operar a bajas condiciones de severidad tiene las siguientes ventajas:

- Los ácidos y las bases, que se deben recuperar se pueden omitir, esto ahorra unos costes de capital y operativos sustanciales, ya que se puede omitir el equipo para la recuperación, y se reducen sustancialmente los problemas de corrosión
- se puede mantener la estructura fibrosa del material de alimentación
- se reduce la formación de inhibidores
- se disuelve muy poca lignina

Ahora se describirán con más detalle ciertas etapas de formas de realización preferidas de la invención:

Limpieza de la materia prima

Dado que el material celulósico a menudo contiene impurezas como piedras, arena y otros objetos no deseados, limpiarlo en algún grado supone una ventaja. En relación con algunos tipos de materia prima seca como la paja, el polvo constituye un problema, ya que da lugar a malas condiciones de trabajo, el riesgo de incendios y explosiones de polvo. Una trampa para piedras húmeda limpiará el material celulósico de piedras, arena y otros objetos pesados al mismo tiempo que humedecerá el material celulósico, que resolverá los problemas de polvo. Si el material celulósico se debe cortar, es una ventaja cortarlo después de que se haya humedecido en la trampa para piedras, ya que la mayoría de los materiales celulósicos son más fáciles de cortar cuando están mojados. La trampa para piedras húmeda se puede combinar con la etapa de pre-remojo que se explicará más adelante, de modo que el reactor de pre-remojo también funciona como trampa para piedras.



## Pretratamiento hidrotérmico de remojo-prensado

- 5 – El pre-tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo como una extracción con agua caliente, produciendo de esta manera una fracción de fibra que contiene la mayor parte de la celulosa, más del 80 % de dicha lignina comprendida en el material celulósico, y una fracción líquida que contiene algunos azúcares C5 de la hemicelulosa, una mayoría de dichos cloruros alcalinos comprendidos en el material celulósico y una mayoría de inhibidores de la fermentación (principalmente ácido acético) producidos por el pre-tratamiento hidrotérmico.
- 10 – El material celulósico se transporta a través de al menos un reactor a presión, que define una zona de presión del reactor a una presión elevada, el material celulósico que se calienta a una temperatura entre 170 y 230 °C para efectuar el pre-tratamiento hidrotérmico. La temperatura puede estar entre 180 y 210 °C, tal como entre 190 y 200 °C.
- 15 – La descarga de la fracción de fibra de la zona de presión del reactor a una zona de presión aguas abajo, que está a una presión más baja que la zona de presión del reactor, mientras se recoge el vapor liberado sin el acceso de aire. Un contenido de materia seca preferido está entre el 20 y el 60 % y más preferido entre el 30 y el 50 % y lo más preferido entre el 35 y el 45 %.
- 20 – La descarga de la fracción líquida del reactor a presión a una zona de presión aguas arriba, que está a una presión más baja que la zona de presión del reactor, mientras se recoge el vapor liberado sin el acceso de aire.

Una primera etapa del pre-tratamiento hidrotérmico puede comprender el remojo a presión ambiente y a temperaturas de hasta 100 °C, que puede tener lugar en la fracción líquida que contiene ácido acético de una etapa posterior. El objetivo del remojo es expulsar el aire del material de alimentación y asegurar que toda la materia prima esté saturada con el líquido. Un objetivo adicional es utilizar parte de la energía de la fracción líquida para aumentar la temperatura de la materia prima. Otros objetivos de la etapa de remojo son aumentar el contenido de materia seca en la fracción líquida e impregnar el material de alimentación con los ácidos orgánicos generados por las etapas posteriores.

30 Antes o durante la transferencia a la siguiente etapa, el material celulósico se puede someter a una operación de prensado. Los objetivos de la operación de prensado son aumentar la concentración de sólidos, evitar el calentamiento innecesario de los líquidos, y la transferencia de material disuelto a la fracción líquida.

35 La etapa siguiente puede ser un tratamiento a presión a temperaturas entre 170 °C y 230 °C aproximadamente, llevado a cabo, por ejemplo, como proceso de flujo pistón con un alto contenido de sólidos. La alta temperatura se consigue mediante la adición de agua caliente o vapor. Si se añade vapor de agua, una parte condensará en el material celulósico más frío. La adición de agua o vapor de agua permite que esta etapa del proceso tenga la función de una segunda operación de remojo.

40 Con el fin de conseguir el beneficio económico deseado, al menos la parte a presión del pre-tratamiento hidrotérmico preferentemente debe tener lugar con una alta concentración de materia seca sólida en el reactor. Por lo tanto, el reactor, preferentemente, se encuentra lleno al 100 %, y para materiales de alimentación voluminosos, la compactación es una opción contemplada. Los reactores continuos con materia seca de alto contenido de sólidos, basados en un dispositivo de tornillo, a menudo son una solución rentable, pero en el caso del llenado al 100 %, la función de transporte del dispositivo de tornillo puede ser insuficiente. Así, las formas de realización del reactor pueden incluir un dispositivo de doble tornillo engranados o un dispositivo de un solo tornillo con movimiento axial alternativo. Para una producción a escala industrial, estos reactores, y los dispositivos de tornillo serán tan grandes, que pueden manejar fácilmente objetos grandes.

50 El pre-tratamiento se basa en el tratamiento con agua sin adición de ácidos, bases u otros productos químicos, que se deban recuperar. Esto significa que se transfiere menos materia seca de la materia prima a la fracción líquida (el extracto) que para la mayoría de los otros procesos de pre-tratamiento.

55 La transferencia de lignina normalmente será menos del 20 % del contenido original de la materia prima. Una parte sustancial de la hemicelulosa normalmente se hidrolizará, pero sobre todo a oligómeros y polímeros solubles, de los cuales solo una pequeña parte serán transferidos a la fracción líquida.

60 La omisión de adición de ácidos permite que el material celulósico mantenga la estructura fibrosa, lo cual es deseable a fin de efectuar dicha operación de prensado, y significa una baja formación de inhibidores de la fermentación. Además, las pequeñas cantidades de inhibidores (ácido acético principalmente) se concentrarán en la fracción líquida del pre-tratamiento, donde, si es necesario, se puede llevar a cabo una detoxificación a bajo coste. Si es necesario, se prefiere la detoxificación con NH<sub>3</sub> para el método de acuerdo con la invención.

65 La concentración de materia seca sólida durante el remojo normalmente será del 10-20 %, y después del prensado del 30-40 % de tal manera que se añaden aproximadamente 2,5-3,5 kg de líquido por kg de materia seca sólida durante el remojo y se retira de nuevo durante el prensado.

Cada etapa de remojo y prensado transferirá materia seca de los sólidos a la fracción líquida.

El objetivo principal del pre-tratamiento hidrotérmico de la invención es hacer que la celulosa esté accesible para la hidrólisis/ataque enzimático. En oposición a, por ejemplo, el método de Torget, no es un objetivo particular eliminar la hemicelulosa y la lignina de la fracción de fibra, sino neutralizar su protección de la celulosa. Aunque los solicitantes no desean estar limitados por ninguna teoría particular, se cree que cuando la lignina se funde en presencia de agua, la lignina hidrófoba forma microgotas, que solidifican a temperaturas más bajas y forman micropartículas sin ningún o muy poco efecto protector de la celulosa. Las condiciones de fusión de la lignina del pre-tratamiento hidrotérmico hidrolizarán la hemicelulosa hasta un grado en el que ya no protegerá a la celulosa contra el ataque enzimático. También se cree que las condiciones de fusión de la lignina eliminarán la cristalinidad de la celulosa, que es beneficioso para conseguir una hidrólisis enzimática eficaz; sin embargo, la estructura fibrosa del material celulósico se mantiene. Con el fin de mejorar la liberación de la lignina fundida de las fibras de celulosa, el material de alimentación se somete a fuerzas de cizallamiento. Esto frota la lignina contra la celulosa y facilitará la formación de gotitas de lignina hidrófobas libres. Las gotitas parecen estar recubiertas por compuestos hidrófilos que se derivan principalmente de la hemicelulosa hidrolizada parcialmente. Las micropartículas de lignina resultantes sorprendentemente tienen muy poco o ningún efecto inhibitorio sobre la hidrólisis enzimática y la fermentación de etanol basada en levadura. Las principales ventajas de este enfoque son:

- El pre-tratamiento hidrotérmico de la invención se puede llevar a cabo en condiciones menos severas, que como se describió anteriormente reduce el capital y los costes operativos
- La separación del material celulósico tratado previamente en una fracción de fibra y una fracción líquida se facilita

Las fuerzas de cizallamiento se pueden aplicar por diferentes medios, por ejemplo, por el dispositivo de transporte en el reactor, por medio de dispositivos movidos por el dispositivo de transporte o por prensado durante la carga y descarga del reactor. Las fuerzas de cizallamiento también se pueden aplicar por la explosión de vapor, aplicadas durante la descarga, que tiene principalmente el efecto de volar las células y los capilares. Los medios para aplicar las fuerzas de cizallamiento se pueden aplicar solos o como combinación de más de un medio.

Un efecto interesante de la presente invención es que la paja cortada sometida al pre-tratamiento hidrotérmico tiene un valor de alimentación mucho más alto que la paja no tratada, debido a la mejora del acceso de las enzimas digestivas.

Uno de los problemas del pre-tratamiento continuo a escala industrial de materiales de alimentación voluminosos con alta concentración de partículas largas, tales como la paja de cereales o el rastrojo de maíz, es la transferencia de la materia prima en el reactor a presión de una manera segura, eficaz y fiable. Supone una ventaja cargar los materiales de alimentación en el reactor en porciones con un dispositivo de carga de tipo esclusa tal como la bomba de partículas que se describe en el documento WO 03/013714A1, en el que en cualquier momento al menos un bloqueo de presión asegura un cierre hermético de presión entre el reactor a presión y el recipiente de remojo. Esta bomba de partículas puede eliminar el líquido de la materia prima empapada prensando durante la carga y descarga del reactor, y la descarga se puede combinar con la explosión de vapor.

También, la citada bomba de partículas puede cargar y descargar residuos domésticos de los que se han eliminado los componentes grandes o pesados en un proceso de separación aguas arriba, pero que todavía comprenden partículas grandes restante como latas, botellas de plástico, piezas de plástico y madera, y se pueden procesar en los reactores de pretratamiento y de licuefacción. Las partículas no licuadas se pueden eliminar antes o después de la fermentación. Esto es posible porque todos los equipos de proceso preferidos de la invención pueden aceptar partículas relativamente grandes.

De acuerdo con una forma de realización, la parte a presión del pre-tratamiento hidrotérmico se puede llevar a cabo en uno o más grupos de condiciones de temperatura/presión. La transferencia de la materia prima de una zona de presión a otra normalmente se lleva a cabo mediante un sistema de descarga con un dispositivo de prensado tal como la bomba de partículas que se describe en el documento WO 03/013714A1. Se pueden llevar a cabo operaciones de prensado/remojo adicionales dentro de cada zona de presión.

De acuerdo con una forma de realización, cuando el pre-tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo en varios grupos de condiciones de temperatura/presión, la temperatura/presión aumentará para cada etapa. Dado que es un proceso en contracorriente con prensado entre cada grupo de condiciones de temperatura/presión, la severidad química caerá a medida que se eleva la severidad térmica, lo cual es importante para evitar los problemas de corrosión del equipo. Dado que se forman ácidos durante el pre-tratamiento hidrotérmico, esto también tiene la ventaja de que el pH será relativamente cercano a la neutralidad en la fracción de fibra, debido a que el líquido añadido a la última etapa no es ácido. Esto significa que el pH estará cerca del óptimo para la licuefacción enzimática, y solo se requiere un ajuste limitado. La eliminación del ácido de la fracción de fibra también es una ventaja cuando el material de alimentación es de ensilaje, porque el alto contenido de ácido láctico ya se habrá lavado durante el pre-remojo.

La materia prima pretratada se puede prensar, mientras todavía está en condiciones de alta temperatura con la lignina en forma de micro-gotas, o se puede prensar después de que se haya descargado del reactor de pre-tratamiento hidrotérmico con la lignina en forma micropartículas sólidas.

5 Una ventaja del prensado antes de que la materia prima se descargue es que se puede conseguir un mayor contenido de materia seca en la fracción de fibra. Otra ventaja al prensar en condiciones de presión en caliente es que las fuerzas de cizallamiento generadas durante el prensado proporcionarán una mejor liberación de las gotitas de lignina y la desintegración de las partículas lignocelulósicas. La ventaja del prensado a temperaturas por debajo de 100 °C es que el coste es menor y que permanecerá más lignina en la fracción de fibra.

10 La despresurización tanto de la fracción sólida como líquida se puede llevar a cabo en sistemas cerrados sin el acceso de aire, con el fin de recoger el vapor de agua liberado y utilizar la energía térmica del vapor de agua para fines de concentración y el condensado como agua de proceso.

15 La descarga de la fracción de fibra también se puede llevar a cabo por un dispositivo de prensado, por ejemplo, una prensa de tornillo, ya que la alta presión llenará los canales con el material, de modo que se eviten fugas. Este tipo de descarga se lleva a cabo preferentemente con una primera etapa, en la que se proporciona el bloqueo de presión entre el reactor a presión y un compartimiento cerrado aguas abajo con una presión más baja por una prensa de tornillo, la realización de la operación de prensado en la salida del reactor a presión, el líquido resultante se envía  
20 aguas arriba y los sólidos resultantes son la fracción de fibra que va aguas abajo. La presión de dicho compartimiento cerrado preferentemente es de 2-6 bar (200-600 kPa). Para la segunda etapa, la fracción de fibra se transporta aguas abajo a un segundo compartimiento cerrado con una presión de 1 bar (100 kPa) o inferior por una segunda prensa de tornillo que proporciona el bloqueo de presión entre los dos compartimientos. El agua de proceso a una temperatura inferior a la de la fracción de fibra se inyecta en la segunda prensa de tornillo en la primera parte  
25 del tornillo, lo que reduce la temperatura de la fracción de fibra a 100 °C o inferior.

Con el fin de conseguir una licuación enzimática eficiente, es deseable que se ponga la mayor cantidad posible de enzimas en las superficies de las fibras de celulosa accesibles contenidas en las partículas de la fracción de fibra pre-tratada. Para conseguir esto, la fracción de fibra prensada relativamente caliente se mezcla con una preparación  
30 de enzima relativamente fría, que se puede aspirar en las cavidades de las partículas. El vapor atrapado en las cavidades se condensa a medida que se enfría por la preparación de enzima y crea un vacío que arrastra a la preparación de enzima hacia las cavidades. Al ajustar la concentración de enzimas en la preparación, se puede poner la cantidad deseada de enzimas en las superficies interior y exterior de las partículas, con la adhesión a las fibras de celulosa. Gracias a esta adhesión, el contenido de materia seca de la fracción de fibra cargada de enzimas se puede aumentar mediante el prensado, al tiempo que se evita la extracción de las enzimas en una medida  
35 inaceptable.

Mediante el ajuste de la temperatura y el pH de la preparación de enzima antes de la mezcla con la FS pre-tratada más caliente, se pueden mejorar las condiciones de licuefacción.

40 Según lo descrito por Tolan, las preparaciones de enzimas para la hidrólisis de celulosa normalmente contendrán tres tipos de enzimas: endogluconasa, celobiohidrolasa y beta-glucosidasa. Las dos primeras hidrolizan la celulosa polimérica a su dímero soluble celobiosa, que entonces es hidrolizada a glucosa por el tercer tipo. La inhibición del producto de la celobiosa y la glucosa se puede prevenir o reducir aumentando la concentración de beta-glucosidasa y usando hidrólisis y fermentación separadas. Otra solución consiste en utilizar el proceso de sacarificación y fermentación simultáneo (SSF), en el que la celobiosa y la glucosa se convierten en etanol por el organismo de fermentación. Una realización de la presente invención se basa en un desarrollo con éxito de microorganismos etanológicos termófilos con capacidad para fermentar azúcares C5 y C6 y sistemas de enzimas compatibles con alta actividad hemicelulasa y celulasa a temperaturas de aproximadamente 60 °C y a un pH de aproximadamente 6.  
50 Para la presente invención son de especial interés los termófilos con capacidad para fermentar no solo monómeros, sino también pequeños oligómeros tales como celobiosa, maltosa y rafinosa al mismo tiempo, que junto con un sistema de enzima compatible creará un proceso de sacarificación y fermentación simultáneo (SSF) para convertir la biomasa pre-tratada de la invención en etanol. Como alternativa, el método de acuerdo con la invención puede utilizar un enfoque, en el que se introduce una etapa de licuefacción separada, proporcionando las condiciones  
55 óptimas para la actividad de las enzimas, seguido de la sacarificación y fermentación simultánea (SSF) con la fracción licuada como sustrato y con las condiciones óptimas para el organismo de fermentación, pero en condiciones no óptimas para las enzimas.

60 Durante la etapa de licuefacción catalizada por ejemplo por las celulasas de Tricoderma a un pH de aproximadamente 5 y una temperatura de aproximadamente 50 °C, las endogluconasas pueden proporcionar la mayor parte de la despolimerización porque la actividad de las celobiohidrolasas se inhibe rápidamente por la celobiosa acumulada y la beta-glucosidasa se inhibe por la glucosa acumulada.

La licuefacción se puede realizar por dos principios, licuefacción en estado líquido o sólido.

65

Con la licuefacción en estado sólido, la fracción de fibra cargada de enzimas se transfiere a un mezclador, que no contiene líquido libre en la zona de entrada.

En la licuefacción en estado sólido a escala industrial, el movimiento microscópico de las enzimas de un ataque a otro sobre la celulosa puede no estar siempre proporcionado por agitación convencional, debido al gran aporte de energía necesario para superar la fricción entre las partículas. En lugar de ello, se puede aplicar la tecnología utilizada en la industria de compostaje, tales como tambores de compostaje, donde la fracción de fibra cargada con enzimas se somete a una serie de ascensos y descensos durante el transporte a través del tambor cilíndrico, que está girando o estacionario y está equipado con un rotor con dispositivos de elevación. Después de unas horas, el líquido producido hará posible concluir el proceso de licuefacción en estado líquido.

Con la licuefacción en estado líquido, las partículas cargadas de enzimas entrantes de la fracción de fibra se sumergen en el fluido viscoso de material licuado. A pesar de que la mezcla puede ser muy viscosa, la mezcla se puede llevar a cabo por una variedad de dispositivos de mezcla conocidos.

Algunas de las ventajas de la licuefacción en estado líquido son:

- la carga de materia seca del reactor puede ser alta,
- la transmisión de fuerzas adecuadas para garantizar que las enzimas se mueven de un ataque a otro sobre las fibras de celulosa se ve facilitada por el líquido,
- es posible el reciclado de la fracción licuada con enzimas libres a la zona de entrada, que creará buenas condiciones para que las enzimas activas se adhieran y ataquen las fibras de celulosa frescas.

El reactor de licuefacción en estado líquido de acuerdo con la presente invención puede estar basado en un recipiente cilíndrico horizontal alargado con una entrada para la fracción de fibra cargada de enzimas en una sección superior de un extremo del recipiente y una salida para la fracción licuada en una sección inferior del otro extremo del recipiente.

En la entrada, un dispositivo perforado puede obligar a las partículas de la fracción de fibra hacia la salida, completamente sumergidas en la fracción licuada. En la salida, un dispositivo de cribado puede separar las macropartículas residuales, que consisten principalmente en celulosa y lignina, de la fracción licuada que consiste principalmente en una solución de polisacáridos licuados y micropartículas de lignina en suspensión. Durante el paso a través del reactor, la estructura de la mayoría de las partículas lignocelulósicas desaparecerá gradualmente, mientras que las macropartículas residuales se pueden clasificar, desintegrar y reciclar a la entrada del reactor. Como alternativa, las macropartículas residuales se pueden añadir a un producto biocombustible sólido.

Tanto la licuación en estado sólido como en estado líquido son insensibles a objetos grandes. Las micropartículas de lignina se pueden eliminar después del proceso de licuefacción separado o después del proceso de fermentación por medios conocidos tales como filtración a presión o a vacío que proporcionan una torta de filtración con un alto contenido de materia seca, con lo que se consiguen bajos costes de secado. Este producto suele tener un bajo contenido de KCl y por lo tanto se puede quemar en las plantas de producción combinada de calor y energía con una alta eficiencia eléctrica. El filtrado se puede bombear a un tanque de alimentación, donde la temperatura, el pH y el contenido de nutrientes se pueden ajustar para optimizar las condiciones del posterior proceso de sacarificación y fermentación simultáneo (SSF). Si el proceso de sacarificación y fermentación simultáneo (SSF) se basa en levaduras, la temperatura se debe reducir a aproximadamente 35 °C mientras que el pH 5 se puede mantener.

Si el proceso de sacarificación y fermentación simultáneo (SSF) se basa en un microorganismo termófilo de fermentación de C6 y C5, tales como los termófilos de TMO Biotec, puede que se tenga que aumentar la temperatura a aproximadamente 60 °C y el pH a aproximadamente 6.

El proceso de sacarificación y fermentación simultáneo (SSF) descrito en este documento se puede llevar a cabo como un proceso discontinuo o un proceso continuo, dependiendo del equipo conocido *per se*, como se describe en "The alcohol textbook" 3rd Edition 1999, Nottingham University Press.

La recuperación de etanol se puede llevar a cabo por tecnología de destilación convencional.

Una tecnología de recuperación preferida para la presente invención es el uso de una tecnología de extracción, tales como extracción de vacío, extracción con gas de arrastre o evaporación por pulverización, por el que la temperatura del caldo se puede mantener próxima a la temperatura de fermentación durante la extracción del etanol. De esta manera, se limita la inactivación térmica de las enzimas y los organismos fermentadores, y por tanto las enzimas y los organismos fermentadores se pueden reciclar y proporcionar reducciones de costes adicionales.

Las micropartículas de lignina se pueden mantener en la fracción licuada durante la fermentación debido a con las micropartículas de lignina macromolecular hay muy poco o ningún efecto inhibitorio asociado. La fermentación y recuperación simultánea de etanol es una opción de reducción de costes interesante para el método de acuerdo con la invención en el que el etanol se elimina antes de que la inhibición comience a disminuir la tasa de sacarificación o

fermentación.

El uso de la fracción líquida en el pre-tratamiento hidrotérmico depende de muchos factores, por ejemplo, de si el proceso se integra con la producción de etanol a partir de materia prima de azúcar/almidón, y de si están disponibles organismos competitivos para la fermentación C5. Una opción preferida de la invención es neutralizar el contenido de ácido acético con NH<sub>3</sub>, y combinarlo con residuo acuoso fino de la fermentación de la conversión de la fracción de fibra, y concentrar la mezcla y utilizar el jarabe en pienso para rumiantes, ya que los rumiantes pueden digerir fácilmente los azúcares C5. Esta opción tiene la ventaja, de que el N, P, K y otros nutrientes de las plantas se pueden devolver a los campos. Si se desarrolla un microorganismo adecuado para la conversión de azúcares C5 en etanol, la mezcla se puede utilizar como materia prima de fermentación. También se puede utilizar como materia prima para la producción de proteína unicelular, ácido láctico y enzimas.

La integración de la producción de etanol a partir de materias primas lignocelulósicas con la producción de etanol a partir de materias primas de almidón/azúcar es una opción ventajosa para el método de la invención ya que puede proporcionar una reducción sustancial tanto en el coste de capital como en el coste de funcionamiento, especialmente en casos en los que es difícil recoger suficiente materia prima lignocelulósica para producir aproximadamente 100.000 t/año o más de etanol combustible que se necesita para sacar el máximo provecho de la economía de escala. Además, la reducción de costes se puede conseguir usando al menos una parte o una porción de la fracción líquida del pre-tratamiento para reemplazar el agua o parte de ella necesaria en la maceración de materiales de alimentación de almidón/azúcar con alto contenido de materia seca. Esto es posible si la fracción líquida producida de acuerdo con el método de la invención tiene un bajo o ningún contenido de inhibidores, como suele ser el caso. Una parte significativa de la hemicelulosa disuelta en la fracción líquida será oligómeros, y por lo tanto es posible separar la fracción líquida en dos fracciones por ultrafiltración. Una fracción contiene principalmente oligómeros de pentosa y tiene un alto contenido de materia seca, y la otra fracción (el permeado) con bajo contenido de materia seca contiene principalmente cloruros alcalinos y moléculas orgánicas pequeñas. Esta fracción es particularmente adecuada para reemplazar el agua de reposición en el proceso de maceración del grano. La fracción de pentosa oligomérica se puede utilizar como materia prima de fermentación para la producción de etanol cuando están disponibles microorganismos de fermentación de azúcares C5 relevantes. Mientras tanto, se puede concentrar más y se puede vender como pienso para rumiantes. Los microorganismos en los rumiantes pueden convertir los oligómeros de pentosa a ácidos grasos de cadena corta.

Cuando la materia prima de azúcar/almidón produce un residuo lignocelulósico (por ejemplo, los destiladores de granos de cereales, el bagazo de la caña de forma de azúcar), el residuo se puede utilizar directamente como materia prima lignocelulósica.

La integración con la producción de etanol a partir de materia prima de azúcar/almidón también abre la posibilidad de adquirir la materia prima en el mercado mundial, lo que asegura un suministro más seguro de materias primas. También abre la posibilidad de utilizar cultivos enteros como materias primas, que pueden reducir sustancialmente los costes relacionados con la recogida, el almacenamiento y el transporte.

Otra opción ventajosa del método inventado es la integración de la producción de etanol con centrales eléctricas y el aprovechamiento de parte de la energía térmica de bajo valor de otro modo desechada (enviada a un sistema de condensación). Las reducciones de costes adicionales se derivan de menores costes de inversión por la explotación de la infraestructura de la planta de energía. Si los residuos (principalmente lignina) se queman en la central, se pueden conseguir mejoras económicas adicionales. Las formas de realización preferidas del método de acuerdo con la invención producen un residuo combustible de micropartículas con un bajo contenido de KCl, que es muy adecuado para su co-combustión con carbón pulverizado en centrales de PCCE con una alta eficiencia eléctrica, lo que significa que el valor de los residuos se incrementará en aproximadamente el 30 % en comparación con el valor alcanzado cuando los residuos se queman en una PCCE pequeña diseñada para la demanda energética de la planta de biomasa.

Ejemplo: Conversión de paja de trigo

El método de conversión de la invención se ha probado con paja de trigo cortada en las instalaciones de planta piloto que comprende la limpieza en húmedo y el corte de la paja, el pre-remojo y el pre-tratamiento a presión en un reactor con dos secciones, con una primera bomba de partículas para cargar el material de alimentación empapado en la primera sección, y una segunda bomba de partículas para transferir el material de alimentación a la segunda sección, y una tercera bomba de partículas para descargar la fracción de fibra de la segunda sección. Las bombas de partículas utilizadas en la planta piloto se describen en el documento WO 03/013714A1. Esto significa que se podrían llevar a cabo tres operaciones de remojo-prensado utilizando las bombas de partículas para el proceso de prensado. Además, se puso a prueba una etapa de lavado a presión ambiente, por la que la fracción de fibra después del remojo se prensó a aproximadamente el 40 % de materia seca con una prensa de tornillo.

La evaluación del efecto de diferentes condiciones de pre-tratamiento se basa en los datos de ensayos de licuefacción, fermentación y destilación aguas abajo del etanol sobre la paja pretratada.

Los resultados típicos de la conversión de paja pretratada son los siguientes.

Composición de 1000 kg de paja de trigo:

Humedad	140 kg
Celulosa	350 kg
Hemicelulosa	250 kg
Lignina	150 kg
Ceniza	50 kg
Otros	60 kg

Condiciones de proceso:

5

Pre-remojo: 80 °C, 15 min  
Reactor a presión:

- 10
1. Sección: 180 °C, 10 min
  2. Sección: 195 °C, 3 min
  3. Operaciones de remojo-prensado

Relación de agua:paja: 5: 1

Rendimiento:	
Bioetanol	150 kg
Biocombustible sólido (90 % de materia seca) (lignina y carbohidratos residuales)	250 kg
Melazas C5 (70 % de materia seca), azúcares de hemicelulosa, acetato, y otros	450 kg

15

En estas condiciones de proceso un máximo del 4 % de lignina o productos derivados de la lignina estaba contenido en la melaza C5 (materia seca), que corresponde a 12,6 kg o el 8,4 % del contenido de lignina de la paja. Esto significa que el 91,6 % del contenido de lignina de la paja se mantiene en la fracción de fibra.

20 Se podrían conseguir resultados similares en condiciones de proceso en las que la primera sección del reactor a presión se operó a 180 °C en 17 min y se circunvala la segunda sección.

25 La experiencia con la paja de trigo demuestra que las formas de realización del método de la invención pueden proporcionar una alta conversión del contenido de celulosa de la paja en etanol dejando aproximadamente el 90 % de la lignina en forma de partículas sólidas en suspensión, que se pueden recuperar por medios conocidos.

Las condiciones de proceso (temperaturas y tiempos de retención) de la invención se pueden ajustar para el óptimo económico para cada materia prima.

30 Fin del Ejemplo

35 Un aparato y un método para la conversión de material celulósico (MC) en etanol y otros productos, el material celulósico que comprende preferentemente celulosa, así como lignina, hemicelulosa y cloruros alcalinos, y opcionalmente azúcares. El método comprende el pre-tratamiento hidrotérmico continuo (PHT) sin adición de ácidos o bases u otros productos químicos, que se deben recuperar, y posterior hidrólisis enzimática (HE), la fermentación y la recuperación de etanol. El método comprende las etapas de:

- Ajustar el tamaño de las partículas de material celulósico (MC) de partículas largas, tales como paja y tallos, mediante el corte y/o picado antes de que el material celulósico (MC) se someta al pre-tratamiento hidrotérmico (PHT). En una distribución de tamaño de partícula preferida, menos del 5 % de las partículas son más largas de unos 20 cm, y menos del 20 % de las partículas están entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20 cm. El material celulósico (MC) que incluye piezas de madera que preferentemente se transforman en virutas convencionales.
- Mantener el tamaño de partícula ajustado, es decir, mantener la estructura de las partículas durante el pre-tratamiento hidrotérmico y una parte inicial de la hidrólisis enzimática (HE).
- Realizar el pre-tratamiento hidrotérmico como extracción con agua caliente, produciendo de esta manera una fracción sólida (FS) que contiene más del 80 % de dicha lignina comprendida en el material celulósico (MC), y una fracción líquida (FL) con un contenido preferido de azúcares de hemicelulosa de menos del 80 % del contenido original en el MC, más preferentemente menos del 70 % del contenido original en el MC, incluso más preferido menos del 60 % del contenido original en el MC que contiene una mayoría de dichos cloruros alcalinos comprendidos en el material celulósico (MC) y una mayoría de inhibidores de la fermentación producidos por el pre-tratamiento hidrotérmico (PHT).
- Transportar el material celulósico (MC) a través de al menos un reactor a presión que define una zona de presión del reactor a una presión elevada, el material celulósico que se calienta a una temperatura entre 170 y 230 °C para efectuar el pre-tratamiento hidrotérmico. La temperatura puede estar entre 180 y 210 °C, tal como entre 190 y 200 °C.

55

– Descargar la fracción sólida (FS) de la zona de presión del reactor a una primera zona de presión aguas abajo, que está a una presión más baja que la zona de presión del reactor, preferentemente durante la recogida de vapor liberado sin el acceso de aire. Un contenido de materia seca preferido es entre el 20 y el 60 % y más preferido entre el 30 y el 50 % y lo más preferido entre el 35 y el 45 %.

5 – Descargar la fracción líquida (FL) desde el reactor a presión a una segunda zona de presión, que está a una presión más baja que la zona de presión del reactor, preferentemente durante la recogida de vapor liberado sin el acceso de aire.

10 Se puede proporcionar un aparato para la conversión de material celulósico (MC) en etanol y otros productos, el material celulósico que comprende preferentemente celulosa, así como lignina, hemicelulosa y cloruros alcalinos, y opcionalmente azúcares, el aparato que confiere un pre-tratamiento hidrotérmico continuo (PHT) sin la adición de ácidos o bases y la posterior hidrólisis enzimática (HE), la fermentación y la recuperación de etanol, el aparato que comprende:

15 – un dispositivo de corte o picado para ajustar el tamaño del material celulósico (MC) de partículas largas, tales como paja y tallos, antes de que el material celulósico (MC) se someta al pre-tratamiento hidrotérmico (PHT);

20 – un dispositivo de pre-tratamiento hidrotérmico para efectuar el pre-tratamiento hidrotérmico como una extracción con agua caliente, el dispositivo de pre-tratamiento hidrotérmico que está adaptado para mantener el tamaño de partícula ajustado durante el pre-tratamiento hidrotérmico y para producir una fracción sólida (FS) con un contenido del 80 % de dicha lignina comprendida en el material celulósico (MC), y una fracción líquida (FL), que contiene una mayoría de dichos cloruros alcalinos comprendidos en el material celulósico (MC), y una mayoría de inhibidores de la fermentación producidos por el pre-tratamiento hidrotérmico (PHT);

25 – al menos un reactor a presión que define una zona de presión del reactor a una presión elevada, el material celulósico que se calienta a una temperatura entre 170 y 230 °C para efectuar el pre-tratamiento hidrotérmico;

30 – un mecanismo de descarga para la descarga de la fracción sólida (FS) de la zona de presión del reactor a una primera zona de presión aguas abajo, que está a una presión más baja que la zona de presión del reactor, el mecanismo de descarga que se dispone preferentemente para permitir la descarga mientras el vapor liberado se recoge sin el acceso de aire, y para la descarga de la fracción líquida (FL) desde el reactor a presión a una segunda zona de presión, que está a una presión más baja que la zona de presión del reactor, preferentemente durante la recogida de vapor liberado sin el acceso de aire.

35 En formas de realización de la invención, la segunda zona de presión puede ser una zona de presión aguas arriba, tal como una zona aguas arriba de la zona de presión del reactor. Puede estar aguas abajo en relación a otras zonas, por ejemplo, aguas abajo de un dispositivo de corte o picado para ajustar el tamaño de partícula de material celulósico de partículas largas, y/o aguas abajo del equipo para llevar a cabo el pre-tratamiento hidrotérmico.

40 Las formas de realización preferidas del método y aparato anteriores comprenden el ajuste del tamaño de partícula, el pre-tratamiento hidrotérmico con separación en una fracción líquida y sólida, diferentes opciones para la utilización de la fracción líquida, la licuefacción y sacarificación enzimática de la fracción sólida, la fermentación y la recuperación de etanol, la integración opcional con la producción de etanol a partir de materias primas de azúcar/almidón y la integración opcional con una planta de producción combinada de calor y energía (PCCE).

45 Uno de los efectos de las formas de realización de la presente invención es la mejora económica de la conversión de la materia prima lignocelulósica en etanol. Mediante la introducción de un método, en el que se mantiene la estructura de las partículas del material de alimentación, hasta que la estructura desaparece durante la etapa de licuefacción enzimática (LE), y en el que el pre-tratamiento se lleva a cabo sin adición de productos químicos que se tienen que recuperar, se pueden implementar una serie de innovaciones de reducción de costes interdependientes, y proporcionar etanol combustible a partir de lignocelulosa a un precio similar o menor que el precio de las materias primas de etanol a partir de almidón/azúcar.

55 La integración de la producción de etanol a partir de materias primas lignocelulósicas con la producción de etanol a partir de materias primas de almidón/azúcar es una opción ventajosa para el método de la invención ya que puede proporcionar una reducción sustancial tanto en costes de capital como en costes operativos, especialmente en casos en los que es difícil recoger suficiente materia prima lignocelulósica para producir las aproximadamente 100.000 t/año o más de etanol combustible que se necesitan para sacar el máximo provecho de la economía de escala. Además, la reducción de costes se puede conseguir mediante el uso de al menos una parte o una porción de la fracción líquida (FL) del pre-tratamiento para reemplazar el agua o parte de ella necesaria en la maceración de materiales de alimentación de almidón/azúcar con un alto contenido de materia seca. Esto es posible si la fracción líquida (FL) producida de acuerdo con el método de la invención tiene un bajo contenido o ningún contenido de inhibidores, como suele ser el caso. Una parte significativa de la hemicelulosa disuelta en la fracción líquida (FL) será oligómeros, y por lo tanto es posible separar la fracción líquida (FL) en dos fracciones con ultrafiltración. Una

fracción contiene principalmente oligómeros de pentosa y tiene un alto contenido de materia seca, y la otra fracción (el permeado) con un bajo contenido de materia seca contiene cloruros alcalinos y principalmente moléculas orgánicas pequeñas. Esta fracción es particularmente adecuada para la sustitución de agua en el proceso de maceración de cereales (opcionalmente cortando o picando). Durante el pre-tratamiento, el pH de la fracción líquida (FL) normalmente cae a aproximadamente 3,5, que se ajusta preferentemente al óptimo para la levadura con NH<sub>3</sub>. La fracción de pentosa se puede utilizar como materia prima de fermentación para la producción de etanol cuando están disponibles los microorganismos de fermentación de azúcares C5 relevantes. Entre tanto, se puede concentrar más y comercializarse como pienso para rumiantes. Los microorganismos en los rumiantes pueden convertir los oligómeros de pentosa en ácidos grasos de cadena corta.

Cuando la materia prima de azúcar/almidón produce un residuo lignocelulósico (por ejemplo, los destiladores de granos de cereales, bagazo de caña de forma de azúcar), el residuo se puede utilizar directamente como materia prima lignocelulósica.

La integración con la producción de etanol a partir de materia prima de azúcar/almidón también abre la posibilidad de la adquisición de materia prima en el mercado mundial, lo que asegura un suministro más seguro de materias primas. También abre la posibilidad de utilizar cultivos enteros como materias primas, que puede reducir sustancialmente los costes relacionados con la recogida, el almacenamiento y el transporte.

Otra opción ventajosa del método inventado es la integración de la producción de etanol con las centrales eléctricas existentes y aprovechar parte de la energía térmica de bajo valor de otro modo desechada (enviada a un sistema de condensación). Las reducciones de costes adicionales se derivan de menores costes de inversión por la explotación de la infraestructura de la planta de energía. Si los residuos (principalmente lignina) se queman en la central, se pueden conseguir mejoras económicas adicionales. Las formas de realización preferidas del método de acuerdo con la invención producen un residuo combustible de micropartículas con un bajo contenido de KCl, que es muy adecuado para su co-combustión con carbón pulverizado en centrales de PCCE con una alta eficiencia eléctrica, lo que significa que el valor de los residuos se incrementará en aproximadamente el 30 % en comparación con el valor alcanzado cuando los residuos se queman en una PCCE pequeña diseñada para la demanda energética de la planta de biomasa.

La molienda de las materias primas lignocelulósicas antes del pre-tratamiento es una de las etapas del proceso que consume más electricidad involucradas en la conversión de material celulósico (MC) en etanol. La mayoría de los métodos de la técnica anterior utilizan molinos de martillos para producir partículas pequeñas con una gran área específica, pero el efecto de la lignina como pegamento termoplástico fuerte hace que a bajas temperaturas sea necesario aplicar fuerzas mecánicas muy fuertes para conseguir el tamaño de partícula deseado.

Las formas de realización preferidas del presente método de conversión no utilizan en absoluto la molienda antes del pre-tratamiento, pero mantienen la estructura de las partículas a lo largo del pre-tratamiento con el fin de aprovechar la gran área específica proporcionada por las cavidades de las células y los capilares de las partículas de las plantas para crear buenas condiciones de reacción para el pre-tratamiento hidrotérmico (PHT) y para la siguiente etapa de licuefacción. A la alta temperatura del pre-tratamiento hidrotérmico (PHT), la lignina se transforma en un líquido, perdiendo sus propiedades como pegamento, lo que significa que se requieren fuerzas mecánicas muy débiles para la apertura de las cavidades celulares para facilitar el acceso de las enzimas celulolíticas a las superficies interiores de las partículas.

Por lo tanto, la molienda se puede sustituir por un proceso de corta para la producción de partículas, en las que su mayor parte tiene una longitud de menos de aproximadamente 10 cm y una parte menor tener una longitud de hasta aproximadamente 20 cm o aproximadamente 30 cm.

Un efecto interesante del aparato y el método de la presente invención es que la paja picada sometida al pre-tratamiento hidrotérmico (PHT) puede tener un contenido de energía para los rumiantes superior a dos veces el contenido de energía de la paja no tratada, debido a la mejora del acceso para las enzimas digestivas.

En relación con algunos tipos de materia prima seca como la paja, el polvo constituye un problema, ya que conduce a malas condiciones de trabajo, el riesgo de incendios y explosiones de polvo. Estos problemas se pueden resolver por la humectación del material de alimentación, que también facilitará el proceso de corta y reduce el consumo específico de energía a un nivel bajo, que para la paja es de solo el 25 % de la demanda para la molienda con martillo. Para la paja y materias primas similares, a menudo será ventajoso eliminar las piedras y otras impurezas y realizar la humectación en una trampa de piedra húmeda.

El picado de la materia prima voluminosa tal como la paja se puede facilitar mediante la compactación de la materia prima antes de que entre en la zona de corte.

Para materias primas forestales, el dispositivo de corte puede comprender o ser reemplazado con un dispositivo de astillado.



Para materiales de alimentación con partículas pequeñas, como los cítricos, la patata y la pulpa de remolacha azucarera, destiladores de grano y polvo sierra, no se necesitan reducciones del tamaño de partícula, y en su lugar puede ser una ventaja mezclar con un material de alimentación más fibroso.

5 El ajuste del tamaño de partícula va seguido por el pre-tratamiento hidrotérmico (PHT). El objetivo del pre-tratamiento hidrotérmico (PHT) es hacer que la celulosa esté accesible a la hidrólisis/ataque enzimático.

10 El pre-tratamiento se basa en la extracción con agua sin la adición de ácidos, bases u otros productos químicos, que se tengan que recuperar. Esto significa que se transfiere menos materia seca desde la materia prima a la fracción líquida (el extracto) que para la mayoría de los otros procesos de pre-tratamiento.

15 La transferencia de azúcares de la hemicelulosa normalmente será menos del 60 % y de la lignina de menos del 20 % del contenido original de la materia prima. La hemicelulosa se hidrolizará pero sobre todo a oligómeros y polímeros solubles, que se pueden hidrolizar adicionalmente en azúcares fermentables por las enzimas.

20 La omisión de la adición de ácidos significa una baja formación de inhibidores de la fermentación. Además, las pequeñas cantidades de inhibidores se concentrarán en la fracción líquida del pre-tratamiento, donde, si es necesario, se puede llevar a cabo una detoxificación de bajo coste. Si es necesario, se prefiere la detoxificación con NH<sub>3</sub> para el método de acuerdo con la invención.

La omisión de la adición de ácidos, bases u otros productos químicos, que se tengan que recuperar también implica la reducción de los costes operativos.

25 Una primera etapa del pre-tratamiento hidrotérmico (PHT) puede comprender el remojo, que puede tener lugar en la fracción líquida que contiene ácido acético en una etapa posterior a presión ambiente y a temperaturas de hasta 100 °C. El objetivo del remojo es expulsar el aire del material de alimentación y asegurar que toda la materia prima esté saturada con el líquido. Un objetivo adicional es utilizar parte de la energía de la fracción líquida para aumentar la temperatura de la materia prima. Otros objetivos de la etapa de remojo es aumentar el contenido de materia seca en la fracción líquida e impregnar el material de alimentación con los ácidos orgánicos generados por las etapas posteriores.

La etapa siguiente puede ser un tratamiento a presión a temperaturas entre 100 °C y 230 °C aproximadamente, llevado a cabo, por ejemplo, como un proceso de flujo pistón con alto contenido de sólidos.

35 Con el fin de conseguir el beneficio económico que se desea, al menos la parte a presión del pre-tratamiento hidrotérmico (PHT) preferentemente debería tener lugar con una alta concentración de materia seca sólida en el reactor. Por lo tanto, el reactor, preferentemente, está lleno al 100 %, y para materiales de alimentación voluminosos, la compactación es una opción contemplada. Los reactores continuos con materia seca con alto contenido de sólidos, basados en un dispositivo de tornillo, a menudo son una solución rentable, pero en el caso del llenado al 100 %, la función de transporte del dispositivo de tornillo puede ser insuficiente. Así, las formas de realización del reactor pueden incluir un dispositivo de doble tornillo engranados o un dispositivo de un solo tornillo con movimiento axial alternativo.

45 La alta concentración de materia seca sólida en el reactor hace que un sistema de flujo a través como se desvela en la patente de Estados Unidos 5.503.996 (Torget), en el que el fluido del sistema de flujo a través se mueve con respecto a los sólidos, sea inadecuado para la mayoría de las formas de realización del segundo aspecto de la presente invención. En lugar de ello, las formas de realización preferidas del segundo aspecto de la presente invención utilizan un sistema de remojo/prensado. En este contexto, el remojo implica que el volumen vacío del sólido está completamente lleno de líquido, mientras que el prensado implica que la mayor parte del líquido se vuelve a eliminar. La relación de materia seca sólida a líquido durante el remojo deberá ser lo más alta posible para producir una alta concentración de materia seca en el líquido.

50 Durante la transferencia de la biomasa de la etapa de remojo a un tratamiento a presión posterior, la biomasa preferentemente se deshidrata con el fin de reducir la energía necesaria para aumentar la temperatura de la biomasa al nivel de la parte a presión del pre-tratamiento hidrotérmico (PHT). La temperatura se puede conseguir mediante la adición de agua caliente y/o vapor. El material de alimentación se puede someter a fuerzas de cizallamiento en condiciones de alta temperatura con el fin de liberar la lignina suave de la celulosa. Las fuerzas de cizallamiento se pueden aplicar por diferentes medios, por ejemplo por el dispositivo de transporte en el reactor, por medio de dispositivos movidos por el dispositivo de transporte o por prensado durante la carga y descarga del reactor. Las fuerzas de cizallamiento también se pueden aplicar por explosión de vapor, que principalmente tienen el efecto de volar las células y los capilares. Los medios para aplicar las fuerzas de cizallamiento se pueden aplicar solos o como combinación de más de un medio.

65 La concentración de materia seca sólida durante el remojo normalmente será del 10-20 %, y después del prensado del 30-40 % de tal manera que se añaden aproximadamente 2,5-3,5 kg de líquido por kg de materia seca sólida durante el remojo y se retira de nuevo durante el prensado.

Cada etapa de remojo y prensado puede transferir materia seca de los sólidos a la fracción líquida.

Uno de los objetivos del pre-tratamiento hidrotérmico (PHT) es hacer que la celulosa esté accesible para la hidrólisis/ataque enzimático. No es un objetivo particular eliminar la hemicelulosa y la lignina de la fracción sólida, sino neutralizar su protección de la celulosa. Actualmente se cree que cuando la lignina se funde en presencia de agua, la lignina hidrófoba forma microgotas, que se solidifican a temperaturas más bajas y forman micropartículas sin ningún o muy poco efecto protector de la celulosa. Las condiciones de fusión de la lignina del pre-tratamiento hidrotérmico (PHT) hidrolizarán la hemicelulosa hasta un grado en que ya no protegerá a la celulosa contra el ataque enzimático. También se cree que las condiciones de fusión de la lignina eliminarán la cristalinidad de la celulosa, que es crucial para conseguir una hidrólisis enzimática eficaz. Con el fin de mejorar la liberación de la lignina fundida de las fibras de celulosa, el material de alimentación se somete a fuerzas de cizallamiento. Esto frota la lignina contra la celulosa y facilitará la formación de gotitas de lignina hidrófobas libres. Las gotitas parecen estar recubiertas por compuestos hidrófilos que se derivan principalmente de la hemicelulosa hidrolizada parcialmente. Las micropartículas de lignina resultantes sorprendentemente no tienen ningún efecto inhibitorio sobre la fermentación de etanol basada en levadura o los termófilos de fermentación C5 y C6 en desarrollo por TMO Biotec Ltd, Guildford, Reino Unido.

Uno de los problemas del pre-tratamiento continuo a escala industrial de materias primas voluminosas con una alta concentración de partículas largas es transferir la materia prima al reactor a presión de una manera segura, eficiente y fiable. Supone una ventaja cargar los materiales de alimentación en el reactor en fracciones con un dispositivo de carga de tipo esclusa tal como la bomba de partículas que se describe en el documento WO 03/013714A1, en el que en cualquier momento al menos un bloqueo de presión asegura un cierre hermético de presión entre el reactor a presión y el recipiente de remojo. Esta bomba de partículas puede eliminar el líquido de la materia prima empapada mediante el prensado durante la carga y descarga, y la descarga se puede combinar con la explosión de vapor.

De acuerdo con una forma de realización del segundo aspecto de la presente invención, la parte a presión del pre-tratamiento hidrotérmico (PHT) se puede llevar a cabo en uno o más grupos de condiciones de temperatura/presión. La transferencia de la materia prima de una zona de presión a otra normalmente se lleva a cabo mediante un sistema de descarga con un dispositivo de prensado. Se pueden llevar a cabo operaciones de prensado/remojo adicionales dentro de cada zona de presión.

El material de alimentación pre-tratado se puede prensar, mientras todavía está en condiciones de alta temperatura con la lignina en forma de micro-gotas, o se puede prensar después de que se haya descargado del reactor de pre-tratamiento hidrotérmico (PHT) con la lignina en forma de micropartículas sólidas.

Una ventaja del prensado antes de que la materia prima se descargue es que se puede conseguir un contenido de materia seca superior en la fracción sólida (FS), posiblemente sin secado adicional. Otra ventaja del prensado en condiciones de presión en caliente es que las fuerzas de cizallamiento generadas durante el prensado proporcionarán una liberación mejorada de las gotitas de lignina. Una ventaja del prensado a temperaturas por debajo de 100 °C es que el coste es menor y que permanecerá más lignina en la fracción sólida.

La despresurización tanto de la fracción sólida como líquida se puede llevar a cabo en sistemas cerrados sin el acceso de aire, con el fin de recoger el vapor de agua liberado y utilizar la energía térmica del vapor de agua para fines de concentración y el condensado como agua de proceso.

Para conseguir una licuefacción enzimática eficiente, es deseable que la mayor cantidad posible de enzimas se pongan sobre las superficies de las fibras de celulosa accesibles contenidas en las partículas de la fracción sólida pretratada (FS). Para conseguir esto, la fracción sólida prensada caliente (FS) se mezcla con una preparación de enzima más fría, que se puede aspirar hacia las cavidades de las partículas. El vapor atrapado en las cavidades se condensa a medida que se enfría por la preparación de enzima y crea un vacío tirando de la preparación de enzima hacia las cavidades. Mediante el ajuste de la concentración de enzimas en la preparación, se puede poner la cantidad deseada de enzimas en las superficies interior y exterior de las partículas, con la adhesión a las fibras de celulosa. Gracias a esta adhesión, el contenido de materia seca de la fracción sólida cargada de enzimas (FS) se puede aumentar mediante el prensado, al tiempo que se evita la extracción de las enzimas en un grado inaceptable.

Mediante el ajuste de la temperatura y el pH de la preparación de la enzima antes de la mezcla con la FS pre-tratada más caliente se pueden conseguir las condiciones óptimas de licuefacción.

Según lo descrito por Tolan, las preparaciones de enzimas para la hidrólisis de celulosa normalmente contendrán tres tipos de enzimas: endogluconasa, celobiohidrolasa y beta-glucosidasa. Las dos primeras hidrolizan la celulosa polimérica a su dímero soluble celobiosa, que entonces es hidrolizada a glucosa por el tercer tipo. La inhibición del producto de la celobiosa y la glucosa se puede prevenir o reducir aumentando la concentración de beta-glucosidasa y usando hidrólisis y fermentación separadas. Otra solución consiste en utilizar el proceso de sacarificación y fermentación simultáneo (SSF), en el que la celobiosa y la glucosa se convierten en etanol por el organismo de fermentación. Una realización de la presente invención se basa en un desarrollo con éxito de microorganismos etanologénicos termófilos con capacidad para fermentar azúcares C5 y C6 y sistemas de enzimas compatibles con alta actividad hemicelulasa y celulasa a temperaturas de aproximadamente 60 °C y a un pH de aproximadamente 6. Para la presente invención son de especial interés los termófilos con capacidad para fermentar no solo monómeros,

sino también pequeños oligómeros tales como celobiosa, maltosa y rafinosa al mismo tiempo, que junto con un sistema de enzima compatible creará un proceso de sacarificación y fermentación simultáneo (SSF) para convertir la biomasa pre-tratada de la invención en etanol. Como alternativa, el método de acuerdo con la invención puede utilizar un enfoque, en el que se introduce una etapa de licuefacción separada, proporcionando las condiciones óptimas para la actividad de las enzimas, seguido de la sacarificación y fermentación simultánea (SSF) con la fracción licuada como sustrato y con las condiciones óptimas para el organismo de fermentación, pero en condiciones no óptimas para las enzimas.

Durante la etapa de licuefacción catalizada por ejemplo por las celulasas de *Trichoderma* a un pH de aproximadamente 5 y una temperatura de aproximadamente 50 °C, las endogluconasas pueden proporcionar la mayor parte de la despolimerización porque la actividad de las celobiohidrolasas se inhibe rápidamente por la celobiosa acumulada y la beta-glucosidasa se inhibe por la glucosa acumulada.

La licuefacción se puede realizar por dos principios, licuefacción en estado líquido o sólido. Con la licuefacción en estado sólido, la fracción sólida (FS) cargada de enzimas se transfiere a un mezclador, que no contiene líquido libre en la zona de entrada.

En la licuefacción en estado sólido a escala industrial, el movimiento microscópico de las enzimas de un ataque a otro sobre la celulosa puede no estar siempre proporcionado por agitación convencional, debido al gran aporte de energía necesario para superar la fricción entre las partículas. En lugar de ello, se puede aplicar la tecnología utilizada en la industria de compostaje, tales como tambores de compostaje, donde la fracción sólida (FS) cargada con enzimas se somete a una serie de ascensos y descensos durante el transporte a través del tambor cilíndrico, que está girando o estacionario y está equipado con un rotor con dispositivos de elevación.

Con la licuefacción en estado líquido, las partículas cargadas de enzimas entrantes de la fracción sólida (FS) se sumergen en el fluido viscoso de material licuado. A pesar de que la mezcla puede ser muy viscosa, la mezcla se puede llevar a cabo por una variedad de dispositivos de mezcla conocidos.

Algunas de las ventajas de la licuefacción en estado líquido son:

- la carga de materia seca del reactor puede ser alta,
- la transmisión de fuerzas adecuadas para garantizar que las enzimas se mueven de un ataque a otro sobre las fibras de celulosa se ve facilitada por el líquido,
- es posible el reciclado de la fracción licuada con enzimas a la zona de entrada.

El reactor de licuefacción puede estar basado en un recipiente cilíndrico alargado con una entrada para la fracción sólida (FS) cargada de enzimas en una sección superior de un extremo del recipiente y una salida para la fracción licuada (FLc) en una sección inferior del otro extremo del recipiente.

En la entrada, un dispositivo de pistón perforado puede obligar a las partículas de la fracción sólida (FS) hacia la salida, completamente sumergidas en la fracción licuada. En la salida, un dispositivo de cribado puede separar las partículas residuales (PR), que consisten principalmente en celulosa y lignina, de la fracción licuada (FLc) que consiste principalmente en una solución de polisacáridos licuados y micropartículas de lignina. Durante el paso a través del reactor, la estructura de la mayoría de las partículas (FS) desaparecerá gradualmente, mientras que las partículas residuales (PR) se pueden clasificar, desintegrar y reciclar a la entrada del reactor.

El reactor se puede agitar por dispositivos de agitación convencionales apropiados, y además, se puede aplicar vibraciones utilizando oscilaciones de unos pocos milímetros hasta ondas ultrasónicas. Después de la separación de las partículas residuales (PR) de la FLc, las micropartículas de la lignina se pueden eliminar en una placa y un filtro de marco proporcionando una torta de filtro con un contenido de materia seca de hasta el 70 %, con lo que se consiguen bajos costes de secado. Este producto suele tener un bajo contenido de KCl y por lo tanto se puede quemar en plantas de producción combinada de calor y energía de alta eficiencia eléctrica. El filtrado se puede bombear a un tanque de alimentación, donde la temperatura, el pH y el contenido de nutrientes se pueden ajustar para optimizar las condiciones del proceso de sacarificación y fermentación simultáneo posterior (SSF). Si el proceso de sacarificación y fermentación simultáneo (SSF) se basa en levaduras, la temperatura se debe reducir a aproximadamente 35 °C mientras que el pH 5 se puede mantener.

Si el proceso de sacarificación y fermentación simultáneo (SSF) se basa en un microorganismo termófilo de fermentación C6 y C5, tal como los termófilos de TMO Biotec, puede que se tenga que aumentar la temperatura a aproximadamente 60 °C y el pH a aproximadamente 6.

El proceso de sacarificación y fermentación simultáneo (SSF) descrito en este documento se puede llevar a cabo como proceso discontinuo o como proceso continuo dependiendo del equipo conocido *per se*.

La recuperación de etanol se puede llevar a cabo por tecnología de destilación convencional.

5 Una tecnología de recuperación preferida para la presente invención es el uso de una tecnología de extracción, tal como la extracción de vacío, la extracción de gas o la evaporación por pulverización, por lo que la temperatura del caldo se puede mantener próxima a la temperatura de fermentación durante la eliminación del etanol.

De esta manera, se limita la inactivación térmica de las enzimas y organismos fermentadores, y por tanto, las enzimas y organismos fermentadores se pueden reciclar y proporcionan reducciones de costes adicionales.

10 Las micropartículas de lignina se pueden mantener en la fracción licuada durante la fermentación ya que no hay ningún efecto inhibitor asociado a las micropartículas de lignina macromolecular. La fermentación y recuperación simultánea de etanol es una opción de reducción de costes interesante para el método de acuerdo con la invención en el que el etanol se elimina antes de que la inhibición comience a disminuir la tasa de fermentación. La recuperación de etanol durante la fermentación se puede llevar a cabo mediante la extracción de gas utilizando el principio de evaporación por pulverización por el que el etanol se puede eliminar del caldo sin inhibición térmica de las enzimas y los microorganismos, que se pueden reciclar al fermentador.

15 Los diagramas de flujo en las Figs. 1-3 ilustran diferentes ejemplos de formas de realización preferidas del presente método de conversión.

20 La Fig. 1 muestra la conversión de paja embalada y grano en una situación en la que la competitividad de fermentación termófila de azúcares C5 y C6 es demasiado baja. Por lo tanto, los azúcares C5 y C6 liberados de la fracción sólida (FS) de la paja se unen con los azúcares C6 del grano y se someten a fermentación de la levadura. Solo los azúcares C6 se convierten en etanol. Los azúcares C5 aumentan los solubles de materia seca del residuo acuoso de la fermentación, y se recogen junto con los azúcares C5 de la fracción líquida (FL) en el DDGS.

25 La Fig. 2 ilustra una forma de realización, en la que la fermentación termófila puede competir con la levadura cuando se mezclan azúcares C5 y C6, pero no por fermentación C6 puro. Además, los sistemas compatibles de termófilos y enzimas no están listos para su uso industrial. Por lo tanto, se emplean dos fermentaciones separadas. El permeado de la ultrafiltración de la fracción líquida (FL) se utiliza para reemplazar el agua en la maceración de cereales, como en la realización de la Figura 1. La solución de etanol procedente del proceso de la paja se concentra y se deshidrata en el proceso de grano.

30 La Fig. 3 ilustra una realización que implica solo termófilos de fermentación de azúcares C5 y C6. Debido a los diferentes sistemas enzimáticos necesarios para la paja y el grano, se proporcionan dos procesos de sacarificación y fermentación simultáneos (SSF) separados. Los procesos de sacarificación y fermentación simultáneos (SSF) relativos a la paja se realizan a una temperatura y a un pH más bajo que los procesos de sacarificación y fermentación simultáneos (SSF) relativos al grano, con el fin de satisfacer la demanda del sistema enzimático. La fracción líquida se introduce directamente al proceso de maceración de granos.

40

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la conversión de material celulósico en etanol y otros productos, comprendiendo el material celulósico al menos celulosa, lignina, hemicelulosa y ceniza, método en el que el material celulósico se limpia y se somete a pre-tratamiento hidrotérmico continuo sin adición de ácidos o bases o de otros productos químicos, que deban ser recuperados, y método en el que se producen un líquido y una fracción de fibra, sometiéndose la fracción de fibra a licuefacción y sacarificación enzimática, incluyendo el método la fermentación de etanol y la recuperación del producto, comprendiendo el método:
- la realización del pre-tratamiento hidrotérmico sometiendo el material celulósico a al menos una operación de remojo, y el transporte del material celulósico a través de al menos un reactor a presión que define una zona de presión del reactor a una presión elevada; calentándose el material celulósico a una temperatura entre 170 y 230 °C y sometiéndose el material celulósico a al menos una operación de prensado, creando una fracción de fibra y una fracción líquida;
  - en el que la temperatura y el tiempo de residencia para el pretratamiento hidrotérmico se seleccionan a una severidad más baja que la requerida para pretratamientos que buscan la eliminación máxima de la hemicelulosa de la fracción de fibra, de modo que se mantiene al menos el 80 % del contenido de lignina del material celulósico antes del pretratamiento en la fracción de fibra en estado sólido;
  - la descarga de la fracción de fibra prensada de la zona de presión del reactor a una zona cerrada aguas abajo, que está a una presión más baja que la zona de presión del reactor, mientras se recoge el vapor liberado sin el acceso de aire;
  - la descarga de la fracción líquida del reactor a presión a una segunda zona cerrada, que está a una presión más baja que la zona de presión del reactor, mientras se recoge el vapor liberado sin el acceso de aire;
  - teniendo lugar dicho prensado de dicho material celulósico mientras dicho material celulósico todavía está bajo presión o después de que se haya descargado de dicho al menos un reactor a presión.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material celulósico se limpia de arenas, piedras y otros objetos pesados indeseables por limpieza en húmedo utilizando la fracción líquida como agua de lavado.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que los objetos grandes, que fluyen junto con el material celulósico en el proceso de limpieza, siguen al material celulósico y a la fracción de fibra aguas abajo, y se eliminan antes de la fermentación o antes de la recuperación del producto.
4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material celulósico se empapa en la fracción líquida en un reactor de remojo a presión ambiente antes de que entre en dicho reactor a presión.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el material celulósico se deshidrata durante la transferencia desde el reactor de remojo al reactor a presión.
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el material celulósico se carga en porciones dentro de dicho reactor a presión desde una zona de presión aguas arriba, que está a una presión más baja que la zona de presión del reactor, cargándose el material celulósico por un sistema de esclusa que comprende al menos dos bloqueos de presión, de los cuales al menos un bloqueo de presión en cualquier momento proporciona un sellado estanco a la presión entre dicha zona de presión aguas arriba y dicha zona de presión del reactor, y en el que el material celulósico empapado se deshidrata en dicho sistema de esclusa.
7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material celulósico se somete a fuerzas de cizallamiento en el reactor a presión.
8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la descarga y la despresurización de la fracción de fibra se llevan a cabo como explosión de vapor.
9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción de fibra relativamente caliente se mezcla en una solución de enzimas celulolíticas, que están a una temperatura más baja que la de la fracción de fibra, y opcionalmente controlando las temperaturas de la mezcla para conseguir una temperatura óptima para la actividad de las enzimas.
10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que las enzimas celulolíticas se producen en el sitio y se mezclan con la fracción de fibra junto con el sustrato.
11. Un método de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que las partículas cargadas de enzima de la fracción de fibra se introducen en y se mueven a través de un reactor de licuefacción alargado, relleno de un fluido de la fracción de fibra licuada.

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la fracción de fibra licuada se transporta al fermentador después de haber pasado a través de la fracción de fibra entrante.
- 5 13. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la fracción de fibra licuada se retira antes de que todas las fibras se licúen, y las fibras no licuadas y los objetos no licuables se separan de la fracción licuada antes de que se añadan a la fracción de fibra entrante en la parte superior del reactor de licuefacción, y a continuación se descarga de la sección inferior en el extremo de entrada del reactor de licuefacción y se transporta al fermentador.
- 10 14. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9-13, en el que partículas cargadas de enzima de la fracción de fibra se introducen directamente en un proceso termófilo de sacarificación y fermentación simultáneo (SSF) convirtiendo los azúcares tanto C5 como C6 en etanol.
- 15 15. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10-14, en el que el proceso de sacarificación y fermentación simultáneo (SSF) está integrado con un proceso de extracción de etanol que opera a temperaturas en el caldo próximas a la temperatura de fermentación, y en el que la cerveza de fibra extraída con enzimas activas y microorganismos se recicla al reactor de fermentación.
- 20 16. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el condensado de los procesos de evaporación se utiliza como agua de reposición para el pre-tratamiento hidrotérmico.







