

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 992**

51 Int. Cl.:

**C08B 15/08** (2006.01)  
**C13K 1/00** (2006.01)  
**C08B 37/14** (2006.01)  
**D21C 3/04** (2006.01)  
**D21C 3/22** (2006.01)  
**C08H 8/00** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2009 PCT/US2009/037234**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2009 WO09114843**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2009 E 09720599 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2254913**

54 Título: **Procedimiento para el pretratamiento de lignocelulosa usando un disolvente de supercelulosa y disolventes altamente volátiles**

30 Prioridad:

**14.03.2008 US 36813 P**

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

**27.11.2017**

73 Titular/es:

**VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES,  
INC. (100.0%)  
2200 Kraft Drive, Suite 1050  
Blacksburg, VA 24060, US**

72 Inventor/es:

**ZHANG, Y.-H., PERCIVAL**

74 Agente/Representante:

**SALVA FERRER, Joan**

ES 2 643 992 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el pretratamiento de lignocelulosa usando un disolvente de supercelulosa y disolventes altamente volátiles

5

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

**[0001]** Esta solicitud se basa en y reivindica el beneficio de la fecha de presentación de la solicitud de patente provisional de EE.UU. número 61/036.813, presentada el 14 de marzo de 2008.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCampo de la invención

15 **[0002]** La presente invención se refiere al campo de las fuentes de energía alternativas y los medios para extraer energía de esas fuentes. Más particularmente, la presente invención se refiere a la degradación biológica y bioquímica de material vegetal, incluyendo lignocelulosa, para la producción de energía para uso en actividades humanas.

20 Descripción de la técnica relacionada

**[0003]** La producción de productos de base biológica y bioenergía a partir de lignocelulosa renovable es de importancia para el desarrollo sostenible de la sociedad industrial humana frente al agotamiento de los recursos naturales, especialmente combustibles fósiles, y a la acumulación resultante de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) atmosférico. También el desarrollo de tecnologías para convertir eficazmente los residuos agrícolas y forestales en azúcares fermentables ofrece un destacado potencial para beneficiar los intereses nacionales de EE.UU. Además, la producción de estos biocombustibles de segunda generación, tales como etanol celulósico a partir de biomasa lignocelulósica renovable, así como biocombustibles de tercera generación, tales como hidrógeno y electricidad, conducirá a la revolución bioindustrial necesaria para la transición de una economía basada en combustibles fósiles a una economía sostenible de carbohidratos. El uso de biocombustibles ofrecerá varios beneficios, incluyendo emisiones de gas de efecto invernadero reducidas, competencia disminuida por los suministros alimentarios restrictivos, desarrollo económico rural potenciado y seguridad energética nacional aumentada. Sin embargo, los retos tecnológicos clave en esta área incluyen encontrar nuevas tecnologías para la producción de energía y la reducción del coste de las tecnologías para convertir biomasa (principalmente lignocelulosa) en los productos industriales de base biológica y bioenergía deseados.

**[0004]** La biomasa lignocelulósica, tal como residuos agrícolas y forestales, desechos sólidos municipales e industriales y plantas de bioenergía de hierbas y madera, es un complejo compuesto natural consistente principalmente en tres biopolímeros: celulosa, hemicelulosas y lignina. La lignocelulosa contiene típicamente celulosa (aproximadamente 35-50 % en peso), hemicelulosa (aproximadamente 15-35 %) y lignina (aproximadamente 5-30 %), dependiendo de su origen. Las moléculas de celulosa naturales aparecen en fibrillas de celulosa elemental asociadas estrechamente con otros polisacáridos estructurales, tales como hemicelulosa, lignina y pectina.

45 **[0005]** La producción eficaz y económicamente competitiva de azúcares fermentables a partir de biomasa recalcitrante sigue siendo el mayor obstáculo para la aparición de biorrefinerías de etanol celulósico. La sacarificación de biomasa a través de conversión biológica implica dos etapas clave: el pretratamiento o fraccionamiento de lignocelulosa seguido de la hidrólisis enzimática de celulosa (y quizás hemicelulosa) para producir azúcares fermentables. Los altos costes de procesamiento de tal proceso de conversión y el estrecho margen entre los costes de la materia prima y los precios del azúcar son los obstáculos clave para la comercialización.

**[0006]** Uno de los retos tecnológicos más importantes es superar la recalcitrancia de los materiales celulósicos naturales a permitir que la hidrólisis enzimática produzca azúcares fermentables. El pretratamiento de celulosa es quizás la etapa más costosa. Algunas estimaciones sitúan el coste en aproximadamente un 40 % de los costes de procesamiento totales. Además, la recalcitrancia afecta al coste de la mayoría de las demás operaciones que implican la descomposición de lignocelulosa, incluyendo la reducción del tamaño de lignocelulosa antes del pretratamiento. El pretratamiento de materiales lignocelulósicos está por tanto fuertemente asociado a los costes posteriores, incluyendo tasa de hidrólisis enzimática, carga enzimática, consumo de energía de mezclado, concentración de producto, detoxificación si se generan inhibidores, purificación de producto, generación de energía,

60

demandas de tratamiento de desechos y otras variables de proceso.

- [0007]** La recalcitrancia de la biomasa celulósica ante las enzimas se cree atribuida a 1) los complicados ligamientos entre los varios polisacáridos principales, incluyendo celulosa, hemicelulosa y lignina, que restringen las acciones de hidrólisis de celulasas, hemicelulasas y lacasas y 2) las propiedades inherentes del material celulósico, que incluyen baja accesibilidad al sustrato para celulasas, un alto grado de polimerización (GP) y mala solubilidad de los fragmentos de celulosa en agua. Por tanto, el pretratamiento de materiales lignocelulósicos se ha reconocido como una etapa importante en la mejora del rendimiento global de productos de tales materiales.
- 10 **[0008]** Todos los tratamientos de lignocelulosa pueden dividirse en cuatro categorías principales: 1) procedimientos físicos, incluyendo molienda en seco (astillado, molienda de bolas y desmenuzamiento); molienda en húmedo, irradiación, microondas y reactivos de hinchamiento (p.ej.,  $ZnCl_2$ ); 2) procedimientos químicos, incluyendo ácidos diluidos (p.ej.,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HCl$ , ácido acético, ácido fórmico/ $HCl$  diluidos), bases (p.ej.,  $NaOH$ , cal, amoníaco, amina), Organosolv, agentes oxidantes (p.ej.,  $O_3$ ,  $NO$ ,  $H_2O_2$ ,  $NaClO_2$ ), disolventes de celulosa (p.ej., cadoxeno),  $DMAc/LiCl$  y  $H_2SO_4$  concentrado; 3) procedimientos fisicoquímicos, incluyendo explosión por vapor con o sin catalizadores, explosión por  $CO_2$ , explosión o expansión de fibra por amoníaco (AFEX), agua caliente de flujo directo, extracciones con fluido supercrítico (p.ej.,  $CO_2$ ,  $CO_2/H_2O$ ,  $CO_2/SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ) y 4) procedimientos biológicos (p.ej., hongos de la podredumbre blanca).
- 20 **[0009]** Recientemente, el Consorcio de fundamentos aplicados e innovación (CAFI) de refinado de biomasa emprendió el primer proyecto coordinado para desarrollar información comparativa sobre el rendimiento de opciones de pretratamiento punteras. El consorcio concluyó que los mejores pretratamientos incluían: ácido diluido, pretratamiento con flujo directo, explosión de fibra por amoníaco, percolación reciclada de amoníaco (ARP) y pretratamiento con cal. Adicionalmente, se han investigado extensamente otros dos posibles pretratamientos en Europa y Canadá: explosión por vapor con o sin impregnación con  $SO_2$  y Organosolv. Se presentan las condiciones típicas para el pretratamiento de biomasa en la Tabla 1.

**Tabla 1: Tecnologías y condiciones de reacción representativas para el pretratamiento lignocelulósico**

Tecnología de pretratamiento	Productos químicos usados	Temperatura, (°C)	Presión, atm. absolutas	Tiempos de reacción, min
Ácido sulfúrico diluido, flujo paralelo	Ácido sulfúrico al 0,5-3,0 %	130-200	3-15	2-30
Pretratamiento de flujo directo	Ácido sulfúrico al 0,0-0,1 %	190-200	20-24	12-24
Pretratamiento con agua de pH controlado	Agua o vinaza	160-190	6-14	10-30
AFEX	Amoníaco anhidro al 100 % (1:1)	70-90	15-20	<5
ARP	Amoníaco al 10-15 % en peso	150-170	9-17	10-20
Cal	0,05-0,15 g de $Ca(OH)_2/g$ de biomasa	70-130	1-6	1-6 horas

- 30 **[0010]** Aunque se han realizado intensos esfuerzos de pretratamiento de lignocelulosa durante las últimas décadas, las tecnologías punteras actuales, incluyendo ácido diluido,  $SO_2$ , pH controlado, AFEX, ARP, flujo directo, Organosolv y pretratamiento con cal, no se han comercializado todavía a gran escala debido a los altos costes de procesamiento y grandes riesgos de inversión. Pero casi todos los pretratamientos estudiados intensamente comparten una o varias deficiencias comunes: 1) condiciones de pretratamiento duras (excepto AFEX), que dan como resultado la degradación de azúcares y la formación de inhibidores; 2) digeribilidad de celulosa baja o modesta debido a la presencia de lignina y hemicelulosa residuales; 3) altos requisitos de carga de celulosa; 4) baja tasa de hidrólisis debido a que una fracción significativa de la lignocelulosa pretratada permanece cristalina; 5) gran consumo de servicios/energía; 6) enorme inversión de capital debido a la economía de escala y 7) menos cointegración de otros componentes principales de la lignocelulosa excepto con Organosolv.
- 40 **[0011]** El pretratamiento con ácido diluido (AD), que usa típicamente ácido sulfúrico (diluido), es el procedimiento de pretratamiento más investigado. Realizado a temperaturas (p.ej., 150-200 °C) y presiones (p.ej., 827-1379 kPaa) relativamente altas, el pretratamiento con AD solubiliza la hemicelulosa lábil a ácido y desestabiliza así el compuesto lignocelulósico ligado por enlaces covalentes, enlaces de hidrógeno y fuerzas de van der Waals.

Como resultado, la lignina condensada permanece sobre la superficie de la celulosa cristalina después del AD, obstaculizando potencialmente la hidrólisis enzimática posterior.

**[0012]** El pulpeo Organosolv ofrece beneficios ambientalmente benignos, menor inversión de capital, utilización de coproductos y menores costes de transporte de materia prima, en comparación con el pulpeo Kraft. El pretratamiento Organosolv se ha desarrollado a partir del pulpeo Organosolv y se ha estudiado para producir azúcares fermentables después de hidrólisis enzimática ya desde los años 80. En general, los pretratamientos Organosolv usan una combinación de disolventes extractores de lignina que contiene catalizadores tales como ácidos o bases y disolventes acuosos/orgánicos (p.ej., etanol y metanol) para extraer lignina en digestores a alta temperatura y alta presión.

**[0013]** Actualmente, se está desarrollando el proceso Lignol como parte de una biorrefinería lignocelulósica comercial en Canadá. En ese proceso, se lleva a cabo la etapa de extracción de lignina a aproximadamente 180-200 °C y aproximadamente 2,7 MPa por una combinación de etanol/agua en el intervalo de aproximadamente 50:50 (p/p) más aproximadamente 1 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante 30-90 minutos. Después del pretratamiento Organosolv, se procesa además un licor negro que contiene lignina libre de azufre, furfural, azúcares de hemicelulosa y otros productos químicos naturales tales como ácido acético: 1) precipitando y recuperando la lignina por dilución del licor negro con un vapor acuoso, seguido de filtración, lavado y secado; 2) recuperando y reciclando el etanol por evaporación instantánea del licor negro caliente y condensación de los vapores, y destilando el filtrado y lavados de la precipitación de lignina; 3) recuperando el ácido acético, furfural y productos extractivos de la columna de destilación y separando la xilosa de la vinaza y 4) convirtiendo los oligosacáridos de hemicelulosa en azúcares que pueden fermentarse, produciendo más etanol u otros productos de alto valor. Un informe de análisis económico de Lignol Innovations Co. sugiere que los ingresos por coproductos múltiples, particularmente las fracciones de lignina, etanol y xilosa, aseguran una excelente economía para una planta pequeña (aproximadamente 100 toneladas métricas al día), que es la vigésima parte de la entrada de una biorrefinería lignocelulósica típica.

**[0014]** La sacarificación de lignocelulosa por ácidos concentrados es otro procedimiento de pretratamiento común. Disolver e hidrolizar celulosa nativa en ácido sulfúrico concentrado, seguido de dilución con agua, se reseñó en la bibliografía ya en 1883. La sacarificación industrial de madera implica muchos problemas técnicos y económicos, p.ej., equipo resistente a ácido, recuperación de ácido y rendimientos finales de azúcar. Estos problemas no se han resuelto todavía a pesar de los numerosos procesos comerciales que se han desarrollado en Alemania, Suiza, Japón, EE.UU. y la antigua URSS desde inicios del siglo pasado. Las tecnologías comercialmente probadas son el proceso de Scholler-Tornesch de 1926, que aplica ácido sulfúrico diluido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 0,4 %); el proceso de Bergius-Rheinau de 1937, que aplica ácido clorhídrico superconcentrado (HCl al 41 %) y el proceso de ácido sulfúrico concentrado desarrollado en 1948, que usa una membrana para separar azúcar y ácido. En los Estados Unidos, el proceso Madison se desarrolló durante la Segunda Guerra Mundial como un sistema continuo, en lugar de discontinuo, basado en el principio del proceso de Scholler-Tornesch. Los procesos que usan ácidos concentrados tienen la ventaja de una baja temperatura de reacción, pero los costes del equipo resistente a la corrosión son muy altos. Los problemas técnicos principales al aplicar ácido sulfúrico concentrado son la separación de azúcar soluble/ácido sólido, la recuperación de ácido y la reconcentración de ácido.

**[0015]** Recientemente, se ha desarrollado un proceso llamado fraccionamiento de lignocelulosa basada en disolvente de celulosa y disolvente orgánico (COSLIF). Un disolvente de celulosa (p.ej., ácido fosfórico concentrado o líquido iónico) posibilita desestabilizar la estructura cristalina de la celulosa. Este tipo de pretratamiento puede llevarse a cabo también a bajas temperaturas (p.ej., aproximadamente a 50 °C) y a presión atmosférica, lo que minimiza la degradación del azúcar. Se usan las etapas de lavado posteriores para fraccionar la biomasa; un primer lavado con un disolvente orgánico para retirar la lignina y un segundo lavado con agua para retirar los fragmentos de hemicelulosa parcialmente hidrolizada (y potencialmente celulosa). El enfoque COSLIF produce celulosa amorfa altamente reactiva que puede hidrolizarse enzimáticamente con rapidez y con un alto rendimiento de digeribilidad de glucano.

**[0016]** El COSLIF puede considerarse una tecnología híbrida para el pretratamiento de biomasa basada en disolvente de celulosa, sacarificación con ácido concentrado y Organosolv. En comparación con otras tecnologías de pretratamiento de biomasa basadas en disolvente de celulosa, esta nueva tecnología implica tecnologías de retirada de lignina y un reciclado eficaz de disolvente. En comparación con Organosolv, esta tecnología puede realizarse a menores temperaturas, se minimiza la degradación de hemicelulosa (minimizando el furfural como producto principal), los materiales celulósicos amorfos resultantes son más reactivos que los de Organosolv y se usa una combinación de disolventes diferente. Al contrario que la sacarificación con ácido concentrado, el ácido fosfórico concentrado se usa para hidrólisis limitada, dando como resultado polisacáridos de cadena larga que son insolubles en los disolventes. Por lo tanto, la separación de azúcar con ácido fosfórico concentrado es una separación de

sólido/líquido. Pero en la sacarificación con ácido concentrado, la separación de azúcar/ácido es una separación de líquido/líquido. El COSLIF difiere también de la mayoría de tecnologías de pretratamiento de biomasa (p.ej., ácido diluido, AFEX, agua caliente, explosión por vapor, etc.) en que el proceso COSLIF puede generar celulosa amorfa que puede hidrolizarse fácil y rápidamente y puede usarse para aislar componentes lignocelulósicos, tales como lignina.

**[0017]** Se divulga una tecnología puntera para el pretratamiento de lignocelulosa en la solicitud de patente internacional número PCT/US2006/011411 (publicación número WO 2007/111605), que se incorpora a la presente memoria en su totalidad como referencia. En realizaciones, esa solicitud de patente enseña un procedimiento que incluye: añadir un primer disolvente a material lignocelulósico para disolver celulosa y hemicelulosa; añadir un segundo disolvente para precipitar celulosa amorfa y hemicelulosa y para solubilizar parcialmente lignina; separar celulosa y hemicelulosa de la lignina; separar la hemicelulosa de la celulosa; recuperar los productos y reciclar el primer disolvente y el segundo disolvente. El procedimiento de esa invención incluye por tanto separar la celulosa que contiene glucosa de la hemicelulosa que contiene azúcares mixtos. Incluye también múltiples disolventes orgánicos para fraccionar celulosa, lignocelulosa, lignina y ácido acético, así como múltiples dispositivos mecánicos o electromecánicos para separar sólidos (p.ej., celulosa) de líquidos (p.ej., disolventes orgánicos).

### RESUMEN DE LA INVENCION

**[0018]** La presente invención proporciona a una solución a los inconvenientes de las tecnologías actualmente disponibles. La invención proporciona un procedimiento novedoso para la conversión de material vegetal, incluyendo material que contiene celulosa, hemicelulosa y lignocelulosa, en fuentes de energía utilizables, tales como carbohidratos, etanol e hidrógeno. En general, la invención proporciona un pretratamiento de lignocelulosa novedoso para superar eficazmente las deficiencias de las tecnologías comercialmente disponibles actualmente. La presente invención posibilita una mejor conversión del material vegetal en fuentes de energía utilizables mediante, entre otras cosas: 1) la expansión del uso de ácido concentrado a todos los disolventes de celulosa (un uso que proporciona inesperadamente rasgos ventajosos) y 2) el uso de un disolvente de supercelulosa (p.ej., ácido polifosfórico o una mezcla de ácido fosfórico concentrado y  $P_2O_5$  o vapor de  $P_2O_5$  o una mezcla de  $H_3PO_4/P_2O_5$ ) para disminuir el volumen de uso de disolvente. La presente invención mejora también la conversión de material vegetal en carbohidratos utilizables que pueden convertirse, entre otras cosas, en fuentes de energía mediante, entre otras cosas: 1) el uso de un disolvente de una etapa para precipitar tanto celulosa como hemicelulosa en sus formas amorfas y para solubilizar lignina y 2) la desorción de al menos la celulosa y hemicelulosa amorfas usando vapor a baja temperatura a presiones atmosférica o por debajo de la atmosférica.

**[0019]** La presente invención representa una mejora frente a las tecnologías actualmente conocidas, e incluye mejoras en ciertos aspectos de la tecnología puntera anterior, como se divulga en el documento WO 2007/111605. Entre las mejoras, en realizaciones, la presente invención elimina la separación de los azúcares C5 y C6, especialmente por la eliminación de la etapa de separación de celulosa de hemicelulosa y sus intermedios de hidrólisis. Otras mejoras proporcionadas por realizaciones de la invención incluyen disminuir el número de disolventes orgánicos usados para producir productos finales para uso en la producción de energía y disminuir el consumo de agua por pulverización de vapor para retirar disolventes orgánicos. Además, en realizaciones, el presente proceso proporciona una eficacia mejorada para la retirada de lignina. El presente proceso podría aplicarse por tanto a madera blanda al eliminar una etapa de concentración de azúcar que se efectúa rutinariamente después de la hidrólisis de celulosa amorfa. Las mejoras proporcionadas por la presente invención proporcionan una mejora sorprendente del rendimiento de azúcares a partir de materiales lignocelulósicos. Es decir, un proceso según la presente invención puede procurar niveles excepcionalmente altos de solución de azúcar C5 y C6 (más de 100 gramos de azúcar por litro). Este título es inesperadamente mayor que el título típico de la divulgación anterior WO 2007/111605, que procura soluciones de azúcar que tienen aproximadamente 25 g/l.

**[0020]** Las ventajas adicionales logradas por la presente invención incluyen, en realizaciones, una disminución de la inversión de capital inicial requerida al (i) simplificar la columna de destilación por fraccionamiento de dos disolventes orgánicos a un sistema de destilación instantánea simple o de varias bandejas que recupera solo un disolvente orgánico, (ii) reducir el número de etapas de lavado y (iii) simplificar el proceso de reciclado de disolvente de celulosa. Las ventajas adicionales logradas por realizaciones de la presente invención incluyen una reducción de la dependencia económica de ingresos potenciales por coproductos (ácido acético y/o lignina) al hacer el proceso económicamente factible, y una disminución del consumo de energía requerido para la reducción de partículas de lignocelulosa.

**[0021]** Por consiguiente, en un aspecto, la invención proporciona un procedimiento de pretratamiento de lignocelulosa para degradación en compuestos útiles en la producción de energía. En general, el procedimiento se

caracteriza en las reivindicaciones y comprende: digerir lignocelulosa con polifosfato; precipitar celulosa y hemicelulosa con un disolvente o una mezcla de disolventes; lavar la celulosa y hemicelulosa precipitadas con un disolvente y desorber el precipitado lavado para retirar el disolvente. El procedimiento puede incluir también la reducción bruta del tamaño de partícula de lignocelulosa antes de la degradación de lignocelulosa con polifosfato.

5 En realizaciones, el procedimiento es un procedimiento de degradación de lignocelulosa a uno o más componentes subunitarios (p.ej., celulosa, hemicelulosa y lignina) o a uno o más compuestos pequeños (p.ej., azúcares) que pueden servir como fuentes de energía. En otras realizaciones, el procedimiento es un procedimiento de producción de celulosa, hemicelulosa, lignina o combinaciones de dos o las tres de estas.

10 **[0022]** El procedimiento de pretratamiento puede incluir etapas de procedimiento adicionales para proporcionar un procedimiento de producción de uno o más compuestos que sirven como fuentes de energía. En particular, el procedimiento puede ser un procedimiento de producción de uno o más azúcares incluyendo, pero sin limitación, azúcares C5 y C6 tales como glucosa, xilosa, manosa y galactosa. En general, el procedimiento de producción de una fuente de energía a partir de lignocelulosa comprende: digerir lignocelulosa con polifosfato;  
15 precipitar celulosa y hemicelulosa con un disolvente o mezcla de disolventes; lavar la celulosa y hemicelulosa precipitadas con un disolvente; desorber el precipitado lavado para retirar el disolvente y exponer el precipitado a una o más enzimas degradantes de celulosa o hemicelulosa en condiciones que permitan la degradación enzimática de la celulosa, hemicelulosa o ambas. El procedimiento, en realizaciones, puede incluir la separación o purificación de los productos de degradación, tales como uno o más azúcares, de los reactantes.

20 **[0023]** En otro aspecto, la presente invención proporciona el uso de un sistema para el pretratamiento de lignocelulosa como se caracteriza en las reivindicaciones. En general, el sistema comprende al menos un envase, recipiente, etc. para digerir lignocelulosa, para mezclar y precipitar celulosa y hemicelulosa y para extraer lignina, para lavar celulosa y/o hemicelulosa precipitadas y para desorber el disolvente de la celulosa y/o hemicelulosa  
25 precipitadas. Preferiblemente, el sistema comprende un envase, recipiente, etc. separado para cada una de las diferentes acciones descritas. En realizaciones, el sistema puede comprender además un dispositivo para reducir el tamaño del material lignocelulósico a un tamaño que sea ventajoso para la degradación del material lignocelulósico a celulosa y/o hemicelulosa. En realizaciones, el sistema es un sistema para degradar lignocelulosa. En otras realizaciones, el sistema es un sistema para producir celulosa, hemicelulosa, lignina o una combinación de dos o las  
30 tres de estas a partir de lignocelulosa.

**[0024]** En realizaciones, el sistema comprende además al menos un envase, recipiente, etc. para la separación de lignina. Por ejemplo, el sistema puede comprender una columna de destilación que sea capaz de separar la lignina de disolventes orgánicos y polifosfato. En algunas realizaciones, el sistema comprende un horno  
35 para la separación de polifosfato de otras sustancias. En estas realizaciones, el polifosfato puede reutilizarse en degradaciones de lignocelulosa posteriores usando el sistema.

**[0025]** En aun otras realizaciones del sistema, se incluye un envase, recipiente, etc. para la hidrólisis de celulosa y/o hemicelulosa a compuestos pequeños (p.ej., azúcares) que pueden servir como fuentes de energía. Por  
40 ejemplo, el sistema puede comprender un tanque de hidrólisis en que la celulosa y/o hemicelulosa pueden degradarse enzimáticamente a azúcares.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

45 **[0026]** Los dibujos acompañantes, que se incorporan y constituyen y son usados en parte de esta memoria descriptiva, ilustran realizaciones ejemplares del sistema de acuerdo con la invención, y junto con la descripción escrita sirven para explicar ciertos principios de la invención.

La Figura 1 es un diagrama esquemático de una realización de un sistema para la degradación de lignocelulosa a  
50 lignina y una mezcla de celulosa y hemicelulosa, o ambas.

La Figura 2 es un diagrama esquemático de una realización de un sistema para la degradación de lignocelulosa a una mezcla de azúcares C6 y C5, etanol y lignina.

La Figura 3 es un diagrama esquemático de una realización de un sistema para la degradación de lignocelulosa a lignina y una mezcla de celulosa y hemicelulosa, o ambas.

55 La Figura 4 es un diagrama esquemático de una realización de un sistema para la degradación de lignocelulosa a una mezcla de azúcares C6 y C5 de alta concentración, etanol y lignina.

La Figura 5 es un diagrama esquemático de una realización de un sistema para la degradación de lignocelulosa a lignina y una mezcla de celulosa y hemicelulosa, o ambas.

60 La Figura 6 es un diagrama esquemático de una realización de un sistema para la degradación de lignocelulosa a una mezcla de azúcares C6 y C5 y lignina.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE DIVERSOS ASPECTOS DE LA INVENCION

**[0027]** Se hará referencia ahora con detalle a diversas realizaciones ejemplares de la invención, cuyos 5 ejemplos se ilustran en los dibujos acompañantes. Ha de entenderse que la siguiente descripción detallada no es una limitación de la invención, sino que se proporciona en lugar de ello para dar al lector una mejor comprensión de ciertos detalles de aspectos y rasgos de la invención.

**[0028]** Las tecnologías actualmente conocidas para la conversión de material vegetal en fuentes de energía 10 útiles tienen algunas limitaciones. Entre estas limitaciones están: 1) la celulosa amorfa encontrada en la fase acuosa de composiciones conocidas para la producción de fuentes de energía tiene una baja concentración de azúcar (~20-25 g de azúcar/l). Por tanto, es deseable reconcentrar la solución de azúcar diluido a una solución rica en azúcar (> 100 g de azúcar/l) antes de la fermentación; 2) los mercados para algunos coproductos no están todavía disponibles o, si lo están como en el caso de la lignina, no se producen grandes cantidades de coproductos de alta calidad (p.ej., 15 lignina); por lo tanto, podría ser difícil consumir la lignina y vender la lignina a precios aceptables antes de desarrollar un mercado de lignina robusto; 3) la tecnología actualmente disponible requiere una alta inversión de capital para la columna de destilación para separar ácido acético y acetona, que se usan en los sistemas actualmente conocidos y 4) los posibles altos costes de procesamiento de la separación y reciclado de disolvente orgánico. Los presentes 20 procedimiento y el sistema usados de acuerdo con la presente invención abordan estas limitaciones y proporcionan un medio más robusto para la conversión comercial de material vegetal en fuentes de energía útiles.

**[0029]** Con respecto a la primera limitación mencionada anteriormente, el proceso actualmente divulgado incluye la retirada del disolvente orgánico de una mezcla de celulosa y hemicelulosa amorfas que sigue al lavado 25 con disolvente orgánico por desorción, preferiblemente mediante el uso de vapor para evaporar el disolvente orgánico. Por ejemplo, en los presentes procedimiento y sistema, el segundo lavador de los sistemas anteriores puede reemplazarse por uno o más secadores a vacío o columnas de desorción. El uso de tales secadores o columnas de desorción produce un producto que es celulosa y hemicelulosa amorfas hidratadas que puede descomponerse, tal como por hidrólisis por enzimas (p.ej., celulasas para degradar hemicelulosa), ácidos, microorganismos o combinaciones de estos. Típicamente, la composición de celulosa/hemicelulosa resultante de la 30 desorción contiene aproximadamente un 20-30 % de contenido de sólidos, que es bien adecuado para la hidrólisis directa por enzimas, ácidos y/o microorganismos para producir soluciones de azúcar altamente concentradas. Por tanto, según la presente invención, después de la hidrólisis pueden obtenerse soluciones de azúcar de alta concentración. En realizaciones preferidas, se recicla cierta cantidad de disolvente orgánico residual de los carbohidratos amorfos (p.ej., etanol, butano, acetona) en la etapa de hidrólisis o incluso después de la etapa de 35 fermentación. De forma diferente de los diseños anteriormente conocidos, los presentes sistema y procedimiento pueden producir una corriente mixta que contiene tanto pentosas como hexosas en lugar de dos corrientes separadas de pentosas y hexosas.

**[0030]** Con respecto a la segunda limitación mencionada anteriormente respecto a los procesos actualmente 40 disponibles, los presentes proceso y sistema incluyen, en realizaciones, quemar la mezcla de  $H_3PO_4$ /lignina/producto extractivo para regenerar  $P_2O_5$  o ácido superfosfórico. En tales realizaciones, se usa lignina como combustible, de forma similar al proceso en la industria del papel.

**[0031]** Con respecto a la tercera limitación discutida anteriormente, los presentes sistema y proceso 45 reemplazan una cara columna de fraccionamiento y destilación por una columna de destilación simple o un sistema de evaporación instantánea. Este reemplazo puede rebajar la inversión total inicial quizás un 30 % o más.

**[0032]** Con respecto a la cuarta limitación mencionada anteriormente, los nuevos diseños divulgados en la 50 presente memoria pueden disminuir el coste de procesamiento en gran medida, reciclando menos volumen de disolvente orgánico y un proceso de recuperación más sencillo.

**[0033]** En un aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de pretratamiento de lignocelulosa para degradación a compuestos útiles en la producción de energía. En general, el procedimiento comprende: digerir 55 lignocelulosa con polifosfato; precipitar celulosa y hemicelulosa con un primer disolvente o una mezcla de disolventes; lavar la celulosa y hemicelulosa precipitadas con un segundo disolvente y desorber el precipitado lavado para retirar el disolvente.

**[0034]** Según el procedimiento, digerir lignocelulosa comprende combinar polifosfato (es decir, disolvente de 60 supercelulosa, ácido superfosfórico) con lignocelulosa. La lignocelulosa puede proporcionarse en estado purificado, semipurificado o no purificado. Por ejemplo, puede proporcionarse como una composición sencilla o compleja que

comprende lignocelulosa como porción sólida sustancial de la composición. La composición puede comprender otro material biológico y uno o más disolventes, tales como agua. La etapa de digestión comprende además permitir que lignocelulosa y polifosfato permanezcan en contacto en condiciones en que el polifosfato descompone o disuelve la lignocelulosa en sus componentes subunitarios celulosa, hemicelulosa y lignina. Preferiblemente, la digestión se efectúa de tal modo que se disuelva al menos un 50 %, más preferiblemente al menos un 90 % y lo más preferiblemente sustancialmente toda la celulosa y hemicelulosa presentes.

10 **[0035]** Según el presente procedimiento, se precipitan entonces la celulosa y hemicelulosa disueltas con un primer disolvente o una mezcla de primeros disolventes. Aparece precipitación como resultado de combinar la composición de lignocelulosa digerida con uno o más disolventes en condiciones que permitan la precipitación de al menos parte de la celulosa y/o hemicelulosa. Preferiblemente al menos un 50 %, más preferiblemente al menos un 90 % y lo más preferiblemente sustancialmente toda la celulosa y hemicelulosa amorfas disueltas precipitan durante esta etapa.

15 **[0036]** La etapa de precipitar celulosa y/o hemicelulosa incluye además disolver y/o extraer la lignina presente en la composición. Preferiblemente, se separa al menos un 20 %, y más preferiblemente al menos un 50 % y lo más preferiblemente sustancialmente toda la lignina de la celulosa y hemicelulosa en esta etapa.

20 **[0037]** Según el procedimiento, el primer disolvente puede ser cualquier disolvente o combinación de disolventes que sea adecuado para precipitar celulosa, hemicelulosa o ambas y para disolver lignina. Preferiblemente, el primer disolvente comprende uno o más de los siguientes: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetona, propanal, 1-butanol, 2-butanol, butanal, butanona (metiletilcetona), *tert*-butanol y agua. En realizaciones preferidas, el disolvente comprende etanol, un butanol, acetona, agua o una combinación de dos o más de estos. Los disolventes adicionales incluyen, pero sin limitación, CO<sub>2</sub> o mezclas de CO<sub>2</sub> y uno o más  
25 disolventes enumerados anteriormente, o disolventes con características similares para la separación de carbohidratos poliméricos de lignina, ácido acético y ácido (poli)fosfórico.

30 **[0038]** El procedimiento de la invención comprende además lavar la celulosa y hemicelulosa precipitadas con un segundo disolvente o combinación de disolventes. El segundo disolvente puede ser cualquier disolvente o combinación de disolventes que sea adecuado para lavar la celulosa y/o hemicelulosa. Preferiblemente, el disolvente es uno que sea adecuado para la retirada de ácido fosfórico de celulosa y/o hemicelulosa. En realizaciones preferidas, el segundo disolvente es uno, o una mezcla de dos o más, de los disolventes enumerados anteriormente como primeros disolventes preferidos. En algunas realizaciones preferidas, el disolvente comprende etanol, butanol, acetona, agua o una combinación de dos o más de estos.

35 **[0039]** La etapa de lavado da como resultado la separación de celulosa y hemicelulosa amorfas de sustancialmente toda la lignina y ácido fosfórico presentes en las composiciones de digestión y precipitación. La lignina, ácido fosfórico y otros componentes no celulósicos ni hemicelulósicos pueden procesarse además en ciertas realizaciones, como se describe con más detalle a continuación.

40 **[0040]** Se desorbe entonces el disolvente restante de la celulosa y hemicelulosa amorfas lavadas mediante cualquier medio adecuado. Por ejemplo, el precipitado lavado puede exponerse a vacío, calor, desorción por arrastre de gas, vapor o una combinación de estos para evaporar el disolvente del precipitado. Preferiblemente, se usa vapor, más preferiblemente vapor a baja temperatura solo o en combinación con vacío, para evaporar el disolvente  
45 del precipitado. En comparación con los procesos usados actualmente, que se basan en una o más etapas de lavado que usan agua, el presente procedimiento proporciona un modo rápido, eficaz y barato de retirar el primer/segundo disolvente del precipitado. Una reducción del uso de agua no solo reduce los costes de efectuar el procedimiento, sino que proporciona también un producto de mayor calidad. Más específicamente, el uso de lavados de agua requiere múltiples lavados y da como resultado un producto que tiene un contenido de agua extremadamente alto, que típicamente debe retirarse antes de poder proporcionar el producto en forma útil. Sin embargo, según el presente procedimiento, pueden usarse pequeñas cantidades de agua en forma de vapor para evaporar los disolventes y proporcionar un producto útil. Debido a que se requieren pequeñas cantidades de vapor, se usa menos agua en el proceso, y se consiguen ahorros de costes. Además, el producto desorbido que se produce tiene un contenido de sólidos significativamente mayor que el conseguido por procedimientos anteriores, lo  
50 que permite el uso inmediato en reacciones de procesamiento adicionales. Por tanto, se reduce el tiempo para preparar el producto así como la necesidad de equipo y manipulación de celulosa y hemicelulosa.

60 **[0041]** La combinación resultante de celulosa amorfa y hemicelulosa amorfa hidratadas es adecuada para cualquier fin. En realizaciones discutidas con detalle a continuación, se usa el producto hidratado como fuente de reacciones hidrolíticas y/o de fermentación para producir composiciones de azúcar concentradas y/o disolventes

- orgánicos. Ventajosamente, el uso de vapor para desorber el disolvente de la celulosa y hemicelulosa da como resultado un producto que tiene un contenido de agua detectable, e incluso sustancial, que se prefiere para el tratamiento posterior de celulosa y hemicelulosa. Cuando se usa vapor como agente de desorción en el proceso de desorción, la celulosa y hemicelulosa amorfas secadas no están obviamente en estado seco debido a la presencia de agua. Sin embargo, por conveniencia de discusión, se hace referencia a este producto en la presente memoria como "secado". Es más, en realizaciones preferidas, la celulosa y hemicelulosa secadas pueden contener una cantidad significativa de agua, por ejemplo al menos un 50 % (p/p), al menos un 60 % (p/p), al menos un 70 % (p/p), al menos un 75 % (p/p) o al menos un 80 % (p/p) de agua, constituyendo la celulosa y/o hemicelulosa la mayoría, si no toda, la porción restante.
- 10 **[0042]** Además de las etapas enumeradas anteriormente, el procedimiento de pretratamiento de lignocelulosa puede comprender etapas relacionadas con el preprocesamiento de los materiales de partida y el posprocesamiento de las sustancias no celulósicas y no hemicelulósicas. Por ejemplo, antes de la digestión, puede tratarse el material lignocelulósico de cualquier serie de modos para proporcionar una reducción bruta del tamaño de partícula de
- 15 lignocelulosa. Además, en realizaciones, antes de la digestión el material lignocelulósico, que puede ser por ejemplo madera dura, madera blanda, papel reciclado, papel de desecho, podas forestales, pulpa y desecho de papel, rastrojo de maíz, fibra de maíz, paja de trigo, paja de arroz, bagazo de caña de azúcar o pasto aguja, puede lavarse, puede alterarse su contenido de humedad o puede acondicionarse de cualquier otro modo deseado. En realizaciones preferidas, se ajusta el material lignocelulósico para tener un contenido de humedad de
- 20 aproximadamente 5-30 %, más preferiblemente de aproximadamente 10-20 % y lo más preferiblemente de aproximadamente 15 %. Antes de entrar en el digestor, la biomasa lignocelulósica con un alto contenido de azúcar y/o proteína solubles puede preextraerse con un disolvente (p.ej., agua caliente) para retirar esos productos extractivos (azúcares o proteínas).
- 25 **[0043]** Otra etapa opcional en el proceso de pretratamiento es una etapa de separación entre el lavado de la celulosa y la hemicelulosa amorfas y la desorción del producto lavado. La etapa de separación puede lograrse mediante cualquier medio adecuado incluyendo, pero sin limitación, técnicas de separación de líquido/sólido conocidas, tales como filtración y centrifugación.
- 30 **[0044]** Es aun otra etapa opcional para el procedimiento la captura y reutilización del disolvente o disolventes liberados, típicamente por evaporación/volatilización, durante la desorción. Ventajosamente, el disolvente o disolventes pueden captarse en esta etapa y reutilizarse como disolvente o disolventes para precipitar y lavar la celulosa y/o hemicelulosa.
- 35 **[0045]** En algunas realizaciones, se procesan adicionalmente lignina, ácido fosfórico, disolvente o disolventes y otras sustancias retiradas durante la etapa de lavado para proporcionar coproductos. Por ejemplo, la solución de lavado puede someterse a una columna de destilación para separar componentes basándose en sus propiedades físicas (p.ej., volatilidad). Igualmente, la solución de lavado puede someterse a cualquiera de una serie de técnicas de separación de líquido/sólido, tales como filtración y centrifugación, para separar sustancias basándose en el
- 40 tamaño, peso, densidad, etc. En realizaciones preferidas, se retira la lignina de otros componentes y se captura en forma de un coproducto altamente purificado. En realizaciones altamente preferidas, se somete en primer lugar la solución de lavado a un proceso de destilación para retirar y capturar uno o más disolventes (p.ej. etanol) y se somete la fracción sin disolvente a una o más técnicas de separación de líquido/sólido para separar la lignina de las sustancias restantes.
- 45 **[0046]** La solución de lavado, o los componentes de la solución de lavado que permanecen después de la destilación y/o la separación de líquido/sólido puede, en realizaciones, calentarse a altas temperaturas para producir coproductos. Por ejemplo, la solución de lavado, después de someterse a destilación y separación de líquido/sólido, puede calentarse en un horno u otras operaciones unitarias similares (p.ej., oxidación en húmedo), produciendo
- 50 coproductos tales como ceniza y ácido polifosfórico. Como con el disolvente recuperado opcionalmente de la etapa de desorción y del proceso de destilación opcional, el ácido polifosfórico puede reutilizarse en el procedimiento, mejorando por tanto la rentabilidad del procedimiento en general.
- [0047]** Ha de observarse aquí que los procedimientos anteriores en este campo tecnológico usan columnas de destilación por fraccionamiento caras de alto número de bandejas para separar los componentes volátiles (p.ej. disolventes, moléculas carbonadas de cadena corta no disolventes, etc.). Aunque el uso de tales columnas está englobado por la presente invención, se ha encontrado que el uso de una columna de destilación sencilla proporciona una separación y producción y acumulación de coproducto adecuadas.
- 60 **[0048]** Además de las etapas de procedimiento mencionadas anteriormente, con o sin las etapas opcionales,

la invención proporciona etapas adicionales que dan como resultado un procedimiento de producción de uno o más compuestos que sirven como fuentes de energía. Por ejemplo, el procedimiento puede ser un procedimiento de producción de azúcares, disolventes tales como alcoholes o ambos. En general, el procedimiento de producción de compuestos que sirven como fuentes de energía comprende: digerir lignocelulosa con polifosfato; precipitar celulosa y hemicelulosa con un primer disolvente o mezcla de disolventes; lavar la celulosa y hemicelulosa precipitadas con un segundo disolvente; desorber el precipitado lavado para retirar el disolvente e hidrolizar o descomponer de otro modo la celulosa y/o hemicelulosa en componentes subunitarios. En realizaciones preferidas, se usa el procedimiento de pretratamiento descrito anteriormente para producir celulosa amorfa y hemicelulosa amorfa relativamente secadas para uso en el procedimiento de producción de compuestos de fuente de energía. La celulosa y hemicelulosa relativamente secadas se exponen a condiciones que descomponen la celulosa y hemicelulosa en compuestos más sencillos. Las condiciones pueden ser cualquier condición adecuada para conseguir el objetivo. Por ejemplo, pueden exponerse celulosa y hemicelulosa a ácido soluble o sólido, a una o más enzimas a uno o más microorganismos o a una combinación de agentes de descomposición. En realizaciones ejemplares, se expone la celulosa/hemicelulosa a una o más enzimas degradantes de celulosa o hemicelulosa (p.ej., celulasa) en condiciones que permitan la degradación enzimática de celulosa, hemicelulosa o ambas.

**[0049]** El procedimiento, en realizaciones, puede incluir la separación o purificación de productos de degradación, tales como uno o más azúcares, de los reactantes. Por ejemplo, pueden usarse técnicas de separación de líquido/sólido conocidas para separar azúcares (p.ej., glucosa, galactosa, manosa) de celulosa y hemicelulosa, así como de enzimas y/u otras sustancias presentes en la composición de reacción de degradación. Ventajosamente, cuando se usan como reactantes celulosa amorfa y hemicelulosa desorbidas con vapor, los reactantes están presentes en una cantidad de aproximadamente 20 %-30 % del contenido de sólidos. Debido al menos en parte a este alto contenido de sólidos, pueden conseguirse muy altas concentraciones de azúcares, del orden de 100 gramos de azúcares por litro.

**[0050]** Ha de observarse que, aunque la producción de azúcares es una realización preferida, está también englobada por la invención la producción de otros productos. Por ejemplo, las condiciones de la reacción de hidrólisis pueden establecerse de tal modo que celulosa y hemicelulosa se conviertan predominante o completamente en etanol como producto final deseado. Por tanto, en realizaciones ejemplares, pueden combinarse uno o más microorganismos que sean capaces de degradar celular y/o hemicelulosa y sean capaces de fermentar azúcar hasta alcoholes (p.ej., etanol) con la celulosa y hemicelulosa en condiciones que permitan la degradación de celulosa y hemicelulosa y la fermentación de los azúcares resultantes hasta alcohol. El alcohol producido por el microorganismo o microorganismos puede capturarse entonces para uso como fuente de energía (p.ej., para alimentar motores de combustión interna). Como alternativa, puede usarse el alcohol para cualquier otro fin adecuado, incluyendo el uso en los presentes procedimientos como disolvente para precipitación y lavado.

**[0051]** Como resultará evidente para los especialistas en la técnica, el procedimiento puede comprender una o más etapas adicionales que pueden incluirse para mejorar la rentabilidad del procedimiento. Por ejemplo, pueden retirarse las sustancias de la reacción de hidrólisis que no se deseen por su capacidad de producción de energía, por ejemplo, por técnicas de separación de sólido/líquido. Estas sustancias pueden purificarse entonces o tratarse además para producir sustancias útiles. En realizaciones preferidas, el fosfato de calcio sólido de la reacción de hidrólisis puede hacerse reaccionar con ácido sulfúrico, produciendo sulfato de calcio que es un desecho y ácido polifosfórico, que puede usarse como disolvente de celulosa.

**[0052]** Además de los aspectos de la invención relativos a los procedimientos, la presente invención proporciona el uso de sistemas para el pretratamiento de lignocelulosa, para la producción de celulosa y/o hemicelulosa y para la producción de una o más sustancias que puedan servir como fuente de energía. En general, los sistemas de la invención proporcionan aparatos, disolventes y/o reactantes para llevar a cabo los procedimientos de la invención. Por tanto, en realizaciones, los sistemas comprenden recipientes para digerir lignocelulosa, precipitar y/o lavar celulosa y hemicelulosa y desorber celulosa y hemicelulosa amorfas de disolventes. En realizaciones adicionales, los sistemas comprenden una o más columnas de destilación o fraccionamiento/destilación, uno o más separadores de sólido/líquido y uno o más hornos. En más realizaciones adicionales, los sistemas incluyen uno o más recipientes de hidrólisis. Una vez más, el sistema puede incluir uno o más recipientes para alterar el tamaño, contenido de agua, etc. del material bruto que va a proporcionar el material lignocelulósico sobre el que actuar. Los sistemas según el uso de la presente invención pueden incluir, pero no necesariamente, disolventes y reactantes para la producción y separación de productos y coproductos.

**[0053]** En cualquiera de las realizaciones discutidas en la presente memoria, los recipientes pueden ser generalmente un tanque agitado continuamente, un reactor tubular continuo o un tanque por lotes. Puede funcionar cualquier recipiente, a condición de que haya un medio para mover los materiales sólidos, líquidos y gaseosos

dentro y fuera del sistema. Los contenidos del recipiente se mezclan preferiblemente en cierta extensión, para reducir las limitaciones de transferencia de masa entre el disolvente y la fase sólida y para potenciar la tasa de aproximación hacia el equilibrio de fases. Los materiales de construcción se eligen basándose en el disolvente seleccionado y las condiciones de proceso y la flexibilidad deseada del recipiente particular. En general, no son necesarios recipientes especiales debido a las moderadas condiciones de proceso para practicar esta invención.

**[0054]** Se discuten otros parámetros y consideraciones generales para sistemas y procedimientos de pretratamiento de lignocelulosa y producción de azúcares y otras fuentes de energía en el documento WO 2007/111605.

10

**[0055]** Volviendo ahora a las figuras, la **Figura 1** representa un diagrama que muestra una realización de un sistema y proceso para la conversión de materia vegetal en fuentes de energía utilizables. La presente discusión se refiere a la práctica de un procedimiento según la invención que usa esa realización del sistema.

15 **[0056]** Se disponen **1** materiales brutos, que contienen 1,2 kg de biomasa que contiene lignocelulosa con 15 % de humedad, que tienen un tamaño medio de partícula de menos de 0,5 cm en un digestor **3** y se añaden **2 3** litros de disolvente de supercelulosa (SCS). Ha de observarse que el SCS es preferiblemente polifosfato o ácido polifosfórico. Además, aunque se discute aquí lignocelulosa húmeda de 0,5 cm o tamaño de partícula pequeño, los materiales brutos pueden ser lignocelulosa húmeda de cualquier tamaño incluyendo, pero sin limitación, la escala de  
20 2,5 cm o menor. El SCS en este ejemplo es polifosfato (poli-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) usado a una concentración del 85 %, que se añade en forma de vapor o gotitas finas de ácido fosfórico superconcentrado (por ejemplo, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > 70 %). Se añade aproximadamente 6 kg de polifosfato. Se mezcla bien la combinación en el digestor **3**. El tiempo de reacción oscila de varios minutos a horas. El mezclado de agua y ácido es un proceso exotérmico; se ha encontrado que es apropiada una temperatura relativamente alta (p.ej., 50 °C a incluso 120 °C) para la disolución de celulosa. Al mismo  
25 tiempo, las condiciones favorecen una hidrólisis parcial de celulosa y hemicelulosa. La relación de lignocelulosa (peso seco) a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es de aproximadamente 1:6, aunque la relación puede ser cualquier relación adecuada, tal como una relación de 1:1 a 1:10, tal como 1:1 a 1:5. Cuando se ensayó, la lignocelulosa disuelta parecía un gel.

**[0057]** Después de digerir la lignocelulosa en el digestor **3**, se transfiere **4** la mezcla al tanque de precipitación **5**, se añade **6** en primer lugar agua para precipitar del disolvente celulosa y hemicelulosa. Se añade **6** un disolvente altamente volátil (DAV), etanol a una concentración del 80 % en una cantidad de 10 litros, para precipitar más celulosa y hemicelulosa, así como para solubilizar la lignina. Las alternativas a etanol en esta etapa incluyen otros disolventes, tales como acetona y metanol. Además, puede usarse CO<sub>2</sub> para disolver más lignina a alta presión. Otra opción es añadir una mezcla de agua y el disolvente altamente volátil.

35

**[0058]** Después de la precipitación, se transfiere **7** la mezcla al lavador **8**. En el lavador **8**, se usa **9** DAV adicional (en este caso etanol) para lavar la celulosa y hemicelulosa precipitadas y retirar el disolvente líquido eficazmente. Dependiendo de la eficacia de lavado, se usa cualquiera de 10-20 litros de etanol aproximadamente al 80 % para lavar la mezcla. El lavador, que es un separador de sólido/líquido, es un dispositivo de lavado o centrífuga  
40 a contracorriente. Sin embargo, en otras realizaciones, puede ser cualquiera de una serie de dispositivos de filtración ordinarios tales como filtros de banda de presión y secadores de tamiz, por nombrar unos pocos. Después de la separación de sólido/líquido, se retira **14** la fase líquida. La fase líquida incluye algo de disolvente, ácido fosfórico y lignina. En tandas típicas, la composición líquida comprendía un 99 % de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y contenía adicionalmente aproximadamente un 50 % de la lignina inicial de la biomasa. Contenía adicionalmente etanol y agua.

45

**[0059]** La fase sólida después del lavado contiene celulosa y hemicelulosa amorfas más etanol. En tandas típicas, la fase sólida contiene 0,40 kg de celulosa y 0,2 kg de hemicelulosa y un peso total de 2,3 kg. Esta composición se transfiere **10** al desorbedor **11**. En el presente ejemplo, se usa **12** dióxido de carbono para desorber el gas y secar la celulosa y hemicelulosa, y para retirar el etanol **13**. En realizaciones alternativas, podría usarse  
50 vacío o calor o vapor en lugar de dióxido de carbono. En ensayos realizados usando vapor, la cantidad de etanol retirada era de 1,29 kg, representando un 95 % de eficacia de retirada. El residuo obtenido es celulosa y hemicelulosa amorfas casi secas, que se retiran **15** del desorbedor **11**.

**[0060]** La **Figura 2** representa un diagrama que muestra una realización de un sistema y proceso para la  
55 conversión de materia vegetal en fuentes de energía utilizables. La presente discusión se refiere a la práctica de un procedimiento según la invención que usa esa realización del sistema. Ha de observarse que esta realización incluye el sistema y el procedimiento discutidos anteriormente con respecto a la **Figura 1**, pero incluye también componentes de sistema y etapas de procedimiento adicionales.

60 **[0061]** En el sistema y el proceso según la **Figura 2**, se transfieren **15** celulosa y hemicelulosa amorfas

relativamente secas que tienen un contenido de humedad de 75 % al tanque de hidrólisis **16**. Se añaden **17** las enzimas celulasa y hemicelulasa y se ajusta el pH de la composición a un valor adecuado mediante la adición de la base **18** (carbonato de calcio). Tras la terminación de la degradación de celulosa y hemicelulosa por las enzimas, se obtienen **19** azúcares altamente concentrados. Se encontró que la concentración de azúcares dependía de la relación de fase sólida/solución enzimática. El tiempo de hidrólisis podía oscilar de varias horas a varios días, dependiendo de la carga enzimática y las propiedades enzimáticas. Durante la etapa de hidrólisis, es posible retirar una pequeña cantidad de disolvente altamente volátil residual.

**[0062]** También como parte del sistema y el procedimiento representados en la **Figura 2**, se incluye un evaporador instantáneo **20**. En el evaporador instantáneo, se separa **21** disolvente altamente volátil (etanol en este ejemplo) de otros componentes de la fracción líquida del evaporador instantáneo. Permanece típicamente una pequeña cantidad de ácido acético en la fase líquida, particularmente cuando se prefiere no usar un alto vacío o una alta temperatura para su separación para ahorrar costes de procesamiento y disminuir la inversión de capital. La fase líquida residual contiene ácido fosfórico, lignina disuelta con disolvente, productos extractivos de lignocelulosa, ácido acético y una pequeña cantidad de carbohidrato. Para ahorrar costes de inversión de capital y costes de procesamiento, se transfiere **22** la fase líquida a un horno **23** y se quema directamente en el horno **23** usando la energía almacenada en la lignina. En tandas típicas, antes de quemar, el desecho contiene aproximadamente 0,08 kg de lignina. La ceniza (principalmente P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, representada en la figura como SCS) se captura **24** y puede usarse para la siguiente ronda de pretratamiento.

**[0063]** Volviendo ahora a la **Figura 3**, se representa esquemáticamente otra realización del uso del sistema y el procedimiento de la invención para producir celulosa y hemicelulosa a partir de lignocelulosa. Como se muestra en la **Figura 3**, se introducen **1** materiales que contienen lignocelulosa bruta en el digestor **3**. Los materiales brutos tienen un tamaño aproximado de 0,5 cm o menor en su dirección más larga y un contenido de humedad de aproximadamente un 15 %. Se añade **2** polifosfato al digestor **3**, se mezclan bien los materiales de lignocelulosa y se permiten digerir, produciendo una suspensión que contiene principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina como productos de base biológica. Se transfiere **4** el material digerido al tanque de precipitación **5**. Durante la transferencia, se añade **6** una mezcla de etanol:agua 80:20 (vol/vol) a la mezcla. En el tanque de precipitación **5**, precipitan celulosa y hemicelulosa y se disuelve la lignina. Se transfiere **7** entonces la mezcla al lavador **8**, al que se añade **9** etanol:agua 80:20 adicional. Se separan las fracciones sólida y líquida: se recoge la fracción líquida **14**. Se transfiere **10** la fracción sólida al desorbedor **11**. En el desorbedor **11**, se expone **12** vapor a baja temperatura al material sólido para evaporar el disolvente etanol. Se retira **13** el etanol evaporado (con vapor/agua) del desorbedor **11** y se recoge en el tanque de retención de disolvente **27**.

**[0064]** Se transfiere **15** el material sólido destilado por arrastre al secador de tornillo **28** donde se captura y retira **29** etanol adicional al tanque de retención de disolvente **27**. Se recoge **30** la torta de celulosa y hemicelulosa secada del secador de tornillo **28**.

**[0065]** La **Figura 4** representa un diagrama que muestra aun otra realización de un sistema y proceso para la conversión de materia vegetal en fuentes de energía utilizables. La presente discusión se refiere a la práctica de un procedimiento según la invención que usa esa realización del sistema. Ha de observarse que esta realización incluye el sistema y procedimiento discutidos anteriormente con respecto a la **Figura 3**, pero incluye también componentes de sistema y etapas de procedimiento adicionales.

**[0066]** Como se muestra en la **Figura 4**, se introducen **25** materiales que contienen lignocelulosa bruta en la cortadora **26**, donde se reduce el tamaño de los materiales brutos a aproximadamente 0,5 cm o menos en su dirección más larga. En esta etapa, los materiales brutos pueden tratarse adicionalmente, por ejemplo, lavando para retirar algunos productos extractivos de lignocelulosa (p.ej., proteínas y algunos azúcares solubles), proporcionando materiales lignocelulósicos enriquecidos para procesamiento adicional. Después de accionarse en la cortadora **26**, se transfieren **1** los materiales lignocelulósicos, que típicamente tiene aproximadamente un 15 % de contenido de humedad, al digestor **3**. Se añade **2** polifosfato al digestor **3**, se mezclan bien los materiales lignocelulósicos y se permiten digerir, produciendo principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina como productos de base biológica. Se transfiere **4** el material digerido al tanque de precipitación **5**. Durante la transferencia, se añade **6** una mezcla de etanol:agua 80:20 (vol/vol) a la mezcla desde el tanque de retención de disolvente **27**. En el tanque de precipitación **5**, precipitan celulosa y hemicelulosa y se disuelve la lignina. Se transfiere **7** entonces la mezcla al lavador **8**, al que se añaden **9** etanol:agua 80:20 adicionales desde el tanque de retención de disolvente **27**. Se separan las fracciones sólida y líquida; se transfiere **14** la fracción líquida a la columna de fraccionamiento/destilación **20**, mientras que se transfiere **10** la fracción sólida al desorbedor **11**. En el desorbedor **11**, se expone **12** vapor a baja temperatura al material sólido para evaporar el disolvente etanol. Se retira **13** el etanol evaporado (con vapor/agua) del desorbedor **11** y se recoge en el tanque de retención de disolvente **27**.

**[0067]** Se transfiere **15** el material sólido desorbido al secador de tornillo **28** donde se captura y retira **29** etanol adicional al tanque de retención de disolvente **27**. Se transfiere **30** la torta de celulosa y hemicelulosa secada del secador de tornillo **28** al tanque de hidrólisis **16**. Se añaden **17** celulosa y hemicelulosa para digerir 5 enzimáticamente la celulosa y hemicelulosa y se ajusta el pH con base **18**, permitiendo una actividad enzimática óptima. Después de la hidrólisis, se transfiere **31** la mezcla a un separador de sólido/líquido **32**. El separador de sólido/líquido en este ejemplo es una centrífuga, pero podría usarse cualquier separador adecuado. En la fase líquida, se obtienen **33** azúcares a altas concentraciones (mayores de 30 g/l). En ciertos lotes, se reintroduce **34** una 10 porción de la solución de azúcar de alta concentración en el tanque de hidrólisis. Los azúcares solubles pueden mezclarse con la celulosa y hemicelulosa amorfas secadas para hidrólisis de nuevo para una solución de concentración de azúcar mayor o pueden usarse para fermentación directamente.

**[0068]** En ciertas configuraciones del sistema y el procedimiento, se usa el sistema principalmente para la producción de azúcares para uso como fuente de combustible. En otras configuraciones, se configuran el sistema y 15 procedimiento para producir uno o más alcoholes. El tanque de hidrólisis y sus componentes pueden modificarse para conseguir el objetivo de producción deseado. Por ejemplo, cuando se desean azúcares, el tanque de hidrólisis puede incluir ácidos o enzimas que sean capaces de degradar celulosa y hemicelulosa a sus bloques de construcción componentes de azúcar. Cuando se desea un alcohol (p.ej., etanol), el tanque de hidrólisis puede 20 contener microorganismos que pueden degradar celulosa y hemicelulosa hasta el alcohol. En tales realizaciones, puede capturarse el alcohol. En la realización representada en la **Figura 4**, se representa la producción tanto de azúcares como de etanol. En la figura, se captura el etanol producido a partir del tanque de hidrólisis y se retira **35** al tanque de retención de disolvente **27**. Por supuesto, el alcohol producido puede retirarse a otro recipiente y usarse con otros fines.

25 **[0069]** El separador de sólido/líquido **32** produce también una fase sólida que se transfiere **36** al reactor **37**. En el reactor **37**, se añaden ácido sulfúrico y fosfato de calcio sólido a la fase sólida y se permiten reaccionar. Después de la reacción, se producen sulfato de calcio sólido y ácido fosfórico.

**[0070]** Volviendo ahora a la fase líquida producida como resultado del lavado en el lavador **8**, la fase líquida 30 contiene principalmente etanol, ácido fosfórico y lignina. Se transfiere **14** la fase líquida a la columna de fraccionamiento/destilación **20**. La columna de fraccionamiento/destilación **20** separa el ácido acético **38** y el etanol **21** de los demás componentes. Típicamente, el etanol recuperado era una solución al 85 %. Se transfieren **39** los componentes restantes de la fase líquida de lavado al separador de sólido/líquido **23**, donde se separa **40** la lignina. Se transfieren **22** los componentes restantes de la solución de lavado al horno **24** y se queman, produciendo ceniza 35 y polifosfato, que pueden usarse en lotes posteriores de degradación.

**[0071]** La **Figura 5** representa otra realización ejemplar del uso del sistema y procedimiento de la presente invención para degradar materiales lignocelulósicos hasta celulosa y hemicelulosa. Como se muestra en la figura, se 40 añaden **1** materiales brutos al digestor **3**. Se añade **2** también polifosfato al digestor **3**, se mezclan los materiales bien y se permite degradar la lignocelulosa hasta celulosa, hemicelulosa y lignina. Más específicamente, en el digestor **3**, se mezcla bien el material lignocelulósico con vapor de  $P_2O_5$  o gotitas finas de ácido fosfórico superconcentrado con una concentración final de  $P_2O_5$  del 83 %. Aunque se usa una concentración del 83 % en este ejemplo, ha de observarse que puede usarse cualquier concentración adecuada, tal como 70 % o más, 75 % o más 45 u 80 % o más. El calor liberado por el mezclado de agua y ácido polifosfórico o ácido fosfórico o mezclas de los mismos se usa para acelerar la disolución de biomasa. La temperatura puede variar de 40 hasta 120 °C, y es preferiblemente de 45 a 100 °C, más preferiblemente de 47 a 90 °C y lo más preferiblemente de 50 a 85 °C. El tiempo de reacción puede variar de varios minutos hasta varias horas, pero es preferiblemente de 30 a 240 min, más preferiblemente de 45 a 180 min y lo más preferiblemente de 60 a 120 min. Típicamente, la biomasa disuelta parecía una suspensión. 50

**[0072]** Se transfiere **4** entonces el material digerido al tanque de precipitación **5**, al que se añade **6** una solución de aproximadamente 80 % de etanol del tanque de retención de disolvente **27**. Se mantiene la mezcla durante un periodo de tiempo suficiente para precipitar celulosa y hemicelulosa y solubilizar lignina. Se transfiere **7** entonces la mezcla al lavador **8** y se lava la mezcla con etanol al 80 % **9** del tanque de retención de disolvente **27**. 55 Se transfiere **41** entonces el precipitado lavado al separador de sólido/líquido **42**, que en este caso es una centrífuga de tambor, para retirar de la suspensión la mayoría del disolvente libre y otras sustancias de la solución de lavado. Se retira **14'** la fracción líquida y puede combinarse con la fracción de líquido de lavado retirada en **14**. En otras realizaciones, puede usarse otro equipo mecánico (p.ej., secador de tornillo) en este punto. El contenido de sólidos resultante del proceso y el aparato variaba de 5-20 %. Es preferible conseguir un contenido de sólidos del 8 % o 60 más, más preferiblemente del 10 % o más, y lo más preferiblemente del 15 % o más. En la figura, el tanque de

precipitación **5** y el lavador **8** están rodeados por un solo recuadro, indicado por una línea de puntos. Esto es para indicar que, en algunas realizaciones, un reactor unitario único consolidado puede ejecutar ambas funciones. En tales realizaciones, el tanque de precipitación **5** y el lavador **8** son una sola unidad.

5 **[0073]** Se transfiere **10** la suspensión al desorbedor **11** y se extrae el etanol usando vapor a baja temperatura **12**. Se libera **13** el etanol volatilizado en forma de vapor de etanol (más vapor) y se recoge en el tanque de retención de disolvente **27**. En el desorbedor **11**, se desorbe la suspensión que contiene celulosa amorfa, hemicelulosa, lignina no disuelta residual más una pequeña cantidad de ácido fosfórico en el disolvente orgánico (p.ej., etanol) por vapor a baja temperatura a presión disminuida o atmosférica. La suspensión tiene típicamente un contenido de sólidos de 5-  
10 20 %. Se prefiere que la suspensión tenga un contenido de sólidos de 5-20 %, preferiblemente de 8 % o más, más preferiblemente de 10 % o más y lo más preferiblemente de 15 % o más. En tandas típicas, la suspensión tenía un contenido de azúcar total de 40 a 90 % basado en el peso sólido. Preferiblemente, el contenido de azúcar es de 60 % o más, más preferiblemente de 65 % o más y lo más preferiblemente de 80 % o más. En esta operación unitaria, se usa vapor a baja temperatura (aproximadamente 60-120 °C). Independientemente del aparato usado, se  
15 seca la suspensión de biomasa húmeda como partículas sólidas en un lecho fluidizado o secador por pulverización. Se usa el calor (p.ej. del vapor) para vaporizar la mayoría del disolvente orgánico (p.ej., 80-99 % del etanol, preferiblemente al menos un 85 %, más preferiblemente al menos un 95 % y lo más preferiblemente al menos un 98 % del etanol). Después de esta operación, la biomasa secada tiene típicamente un contenido de sólidos de 10-  
20 40 %. Se prefiere que, en este paso, la biomasa tenga un contenido de sólidos del 20 % o más, más preferiblemente del 25 % o más y lo más preferiblemente del 30 % o más, con agua más algo de disolvente orgánico restante (p.ej., 5 % del disolvente orgánico inicial). Se retira **15** la celulosa/hemicelulosa secada del desorbedor **11** para uso posterior.

**[0074]** La **Figura 6** representa un diagrama que muestra aun otra realización de un sistema y proceso para la  
25 conversión de materia vegetal en fuentes de energía utilizables. La presente discusión se refiere a la práctica de un procedimiento según la invención que usa esa realización del sistema. Ha de observarse que esta realización incluye el sistema y procedimiento discutidos anteriormente con respecto a la **Figura 5**, pero incluye también componentes de sistema y etapas de procedimiento adicionales. Como se muestra en la **Figura 6**, se introducen **25**  
30 materiales brutos que contienen lignocelulosa en la cortadora **26**, donde los materiales brutos se reducen en tamaño a aproximadamente 0,5 cm o menos en su dirección más larga. En esta etapa, los materiales brutos pueden tratarse adicionalmente, por ejemplo por lavado, proporcionando materiales lignocelulósicos enriquecidos para procesamiento adicional. Como en otras realizaciones en que se usa una cortadora, la cortadora (fresadora) disminuye el tamaño de la partícula de biomasa a menos de 2,54 cm. El contenido de humedad de la biomasa puede variar de aproximadamente 5-50 %. En esta realización, antes de la siguiente etapa, se fija la humedad de  
35 biomasa a un valor fijado (10-30 %). En realizaciones preferidas, se fija el contenido de humedad al 15 %. La partícula de biomasa sobresecada puede mezclarse con agua para el contenido de humedad deseado. Después de accionarse en la cortadora **26**, se transfieren **1** los materiales lignocelulósicos, que tienen preferiblemente aproximadamente un 15 % de contenido de humedad, al digestor **3**. Se añade **2** polifosfato al digestor **3**, se mezclan bien los materiales lignocelulósicos y se permiten digerir, produciendo principalmente celulosa, hemicelulosa y  
40 lignina como productos de base biológica. Se transfiere **4** el material digerido al tanque de precipitación **5**. Durante la transferencia, se añade una mezcla de etanol:agua al 80:20 (vol/vol) **6** a la mezcla desde el tanque de humedad de disolvente **27**. En el tanque de precipitación **5**, precipitan celulosa y hemicelulosa y se disuelve la lignina. Se transfiere **7** entonces la mezcla al lavador **8**, al que se añaden **9** etanol:agua 80:20 adicionales desde el tanque de retención de disolvente **27**. Se captura la solución de lavado líquida y se transfiere **14** a la columna de destilación **20**.  
45 Se transfiere **41** la suspensión en fase sólida desde la etapa de lavado al separador de sólido/líquido **42**, que en este caso es una centrífuga de tambor, para retirar de la suspensión la mayoría del disolvente libre y otras sustancias a la solución de lavado. Se retira **14'** la fracción líquida y se combina con la fracción líquida de lavado retirada en **14** o bien se aplica directamente a la columna de destilación **20**. En el desorbedor **11**, se expone **12** vapor a baja temperatura al material sólido para evaporar el disolvente etanol. Se retira **13** el etanol evaporado (con vapor/agua)  
50 del desorbedor **11** y se recoge en el tanque de retención de disolvente **27**.

**[0075]** Se transfiere **15** el material sólido desorbido al tanque de hidrólisis **16**. Se añaden **17** celulasas y hemicelulasas para digerir enzimáticamente celulosa y hemicelulosa y se ajusta el pH con base **18** para permitir una actividad enzimática óptima. Como en otras realizaciones, en el tanque de hidrólisis se usa cierta cantidad de base  
55 (p.ej., cal o carbonato de calcio) para ajustar el pH para mejorar la actividad enzimática, tal como fijándolo al pH óptimo de la enzima. Pueden usarse celulasas y/o hemicelulasas o enzimas funcionales dobles para hidrolizar celulosa amorfa más hemicelulosa hasta azúcares solubles, respectivamente. El proceso de hidrólisis puede realizarse en modo de alimentación por lotes, es decir, pueden añadirse lentamente por etapas (para un mejor mezclado) más materiales celulósicos amorfos húmedos con un contenido de sólidos de más de un 20 % en lugar  
60 de añadirse de una vez al inicio. Puede obtenerse una solución de azúcares de alta concentración después de la

hidrólisis con varios lotes de adición de celulosa amorfa, que son más de 100 g de hexosas y pentosas solubles por litro. También pueden mezclarse soluciones de azúcar de alta concentración con celulosa amorfa para sacarificación y cofermentación simultáneas (SSCF) o bioprocesamiento consolidado (CBP). La corriente sólida que contiene la lignina restante, celulosa y  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  puede quemarse para retirar cualquier producto orgánico. Las cenizas que contienen  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  pueden regenerarse hasta ácido fosfórico concentrado añadiendo ácido sulfúrico concentrado. Puede reciclarse cierta pequeña cantidad de disolvente orgánico (p.ej. etanol) durante la etapa de hidrólisis por vacío o desorción o reciclarse después de la fermentación de azúcar a etanol.

10 **[0076]** Después de la hidrólisis, se transfiere **31** la mezcla a un separador de sólido/líquido **32**. El separador de sólido/líquido en este ejemplo es una centrífuga, pero podría usarse cualquier separador adecuado. En la fase líquida, se obtienen **33** azúcares a muy altas concentraciones (mayores de 100 g/l). En ciertos lotes, se reintroduce **34** una porción de la solución de azúcar de alta concentración en el tanque de hidrólisis. En tales realizaciones, el uso de la solución de azúcar reemplaza al agua en la celulosa sólida para una solución de azúcar más rica.

15 **[0077]** En ciertas configuraciones del sistema y procedimiento, se usa principalmente el sistema para la producción de azúcares para uso como fuente de combustible. En otras configuraciones, se configuran el sistema y procedimiento para producir uno o más alcoholes. El tanque de hidrólisis y sus componentes pueden modificarse para conseguir el objetivo de producción deseado. Por ejemplo, cuando se desean azúcares, el tanque de hidrólisis puede incluir ácidos o enzimas que sean capaces de degradar celulosa y hemicelulosa hasta sus bloques de construcción componentes de azúcar. Cuando se desea un alcohol (p.ej., etanol), el tanque de hidrólisis puede contener microorganismos que degraden celulosa y hemicelulosa hasta el alcohol u otros productos. En tales realizaciones, puede capturarse el alcohol. En la realización representada en la **Figura 6**, se representa la producción tanto de azúcares como de etanol. En la figura, se captura el etanol producido en el tanque de hidrólisis y se retira **35** al tanque de retención de disolvente **27**. Por supuestos, el alcohol producido puede retirarse a otro recipiente y usarse con otros fines.

25 **[0078]** El separador de sólido/líquido **32** produce también una fase sólida que se transfiere **36** al reactor **37**. En el reactor **37**, se añaden ácido sulfúrico y fosfato de calcio sólido a la fase sólida y se permiten reaccionar. Después de la reacción, se producen sulfato de calcio sólido y ácido fosfórico.

30 **[0079]** Volviendo ahora a la fase líquida producida como resultado del lavado en el lavador **8**, la fase líquida contiene principalmente etanol, ácido fosfórico y lignina. Se transfiere **14** la fase líquida a la columna de destilación **20**. La columna de destilación **20** separa el etanol **21** de los demás componentes. El etanol recuperado es típicamente de aproximadamente un 80 % de concentración. Se observa que, en esta realización, no se requiere una cara columna de fraccionamiento/destilación, lo que mejora la rentabilidad del proceso sin reducir significativamente el rendimiento de producto y coproductos. Puede usarse una columna de destilación en todas las realizaciones, y por tanto puede sustituir a la columna de fraccionamiento/destilación en cualquiera de las realizaciones ejemplares precedentes. En la columna de destilación, se recicla el disolvente orgánico (p.ej. etanol) mediante una columna de destilación de varias bandejas. La concentración del etanol condensado de la columna puede variar de 50-95 %, preferiblemente 50 %, más preferiblemente 70 % y lo más preferiblemente 80 %. Después o durante la retirada del disolvente orgánico, la lignina precipita en el fondo de la columna de destilación, que puede separarse del ácido fosfórico acuoso. La fase líquida restante contiene mayoritariamente ácido fosfórico, algo de lignina y productos extractivos orgánicos de biomasa.

45 **[0080]** Se transfieren **39** los componentes restantes de la fase líquida de lavado al separador de sólido/líquido **23**, donde se separa **40** la lignina. Se elimina por lavado el ácido fosfórico en la lignina sólida con agua o el disolvente orgánico.

50 **[0081]** Se transfieren **22** los componentes restantes de la solución de lavado al horno **24** y se queman, produciendo ceniza y polifosfato, que puede usarse en lotes posteriores de degradación. En el horno, la fase líquida restante, que contiene mayoritariamente ácido fosfórico, algo de lignina y productos extractivos orgánicos de biomasa, puede regenerarse hasta vapor de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ácido polifosfórico o una mezcla de ellos. El término "horno" incluye oxidación en húmedo. Para disminuir los costes de procesamiento y el tamaño del horno, se oxidará completamente hasta  $\text{P}_2\text{O}_5$  solo una fracción del ácido polifosfórico. La fracción de ácido polifosfórico pasada a través del horno **24** puede variar de 1-100 % y es preferiblemente de 15 % o más, más preferiblemente de 20 % o más y lo más preferiblemente de 35 % o más. Cuando el ácido fosfórico es rico en productos extractivos orgánicos, puede convertirse en  $\text{P}_2\text{O}_5$  de alta pureza. El  $\text{P}_2\text{O}_5$  puede sublimarse; las cenizas sin  $\text{P}_2\text{O}_5$  pueden separarse como fertilizante vegetal. El  $\text{P}_2\text{O}_5$  sublimado puede mezclarse con agua formando ácido polifosfórico, ácido fosfórico concentrado, o usarse para pretratar biomasa húmeda, por ejemplo directamente en el digestor **3**.

60

**[0082]** Entre muchos usos, los presentes proceso y sistema son adecuados para madera dura y materiales herbáceos. Si se aplican a madera blanda, el proceso y sistema pueden modificarse en varios puntos: 1) durante la etapa de digestión, pueden añadirse algunos catalizadores, por ejemplo SO<sub>2</sub>; 2) durante la etapa de lavado, podría eliminarse por lavado más lignina usando disolventes a alta temperatura que pueden disolver más lignina; 3) antes de la etapa de hidrólisis, podría retirarse más lignina añadiendo algunos reactivos oxidantes, tales como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> a alta concentración, NO, etc. En resumen, el proceso descrito anteriormente es mucho más sencillo que las tecnologías actualmente conocidas incluyendo, pero sin limitación, las divulgaciones de patente anteriores PCT/US2006/011411, PCT/LTS06/030894, US 4.058.011, WO 9606207, SU 1348396A1 (Grinshpan DD, Tsygankova NG, Kaputskii FN), DE 3.035.084 (US 4.839.113) y US 6.139.959. Aunque los ingresos totales requeridos serán a menudo mucho menores que para las tecnologías anteriores (pero mayores que otros pretratamientos), el nuevo diseño disminuye los costes de inversión de capital y procesamiento en gran medida así como produce altas concentraciones de celulosa y hemicelulosa, así como hidrolizado de azúcar, que son adecuados para fermentaciones de etanol, entre otras cosas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para fraccionar biomasa lignocelulósica y para producir azúcares a partir de lignocelulosa, comprendiendo el procedimiento:
- 5 digerer lignocelulosa con ácido polifosfórico;  
precipitar celulosa y hemicelulosa y solubilizar lignina con un primer disolvente;  
separar la lignina solubilizada de la celulosa y hemicelulosa precipitadas; y  
desorber el primer disolvente de la celulosa y hemicelulosa precipitadas exponiendo la celulosa, hemicelulosa y  
10 disolvente a vapor, vacío o una combinación de estos, proporcionando una mezcla de celulosa amorfa hidratada y hemicelulosa amorfa hidratada; e  
hidrolizar la mezcla de celulosa amorfa hidratada y hemicelulosa amorfa hidratada produciendo una composición que comprende uno o más azúcares.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer disolvente comprende etanol a aproximadamente un 80 % de concentración.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el primer disolvente comprende adicionalmente CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> o mezclas de dos o los tres de estos.
- 20 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento no comprende el uso de un disolvente además del primer disolvente.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición comprende azúcares a una  
25 concentración de al menos 30 gramos por litro.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición comprende azúcares a una concentración de al menos 50 gramos por litro.
- 30 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición comprende azúcares a una concentración de al menos 100 gramos por litro.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, que da como resultado una mezcla de pentosas y hexosas.
- 35 9. Uso de un sistema para fraccionar biomasa lignocelulósica en un procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo el sistema:  
un tanque de precipitación para la precipitación de celulosa y hemicelulosa y para la solubilización de lignina;  
un lavador para lavar la celulosa y hemicelulosa precipitadas; y  
un desorbedor para desorber el disolvente de la celulosa y hemicelulosa precipitadas,  
40 en el que el sistema no comprende un separador para separar celulosa de hemicelulosa.
10. El uso de la reivindicación 9, que comprende además un digestor para la digestión de materiales brutos que comprenden lignocelulosa hasta partículas que tienen un tamaño de aproximadamente 0,5 cm o menor.
- 45 11. El uso de la reivindicación 9, que comprende además un tanque de hidrólisis para hidrolizar la celulosa y hemicelulosa precipitadas.
12. El uso de la reivindicación 9, que comprende además una columna de destilación para separar los componentes de la solución de lavado del lavador, en el que la columna de destilación no es una columna de  
50 fraccionamiento-destilación.
13. El uso de la reivindicación 9, que comprende además un horno.

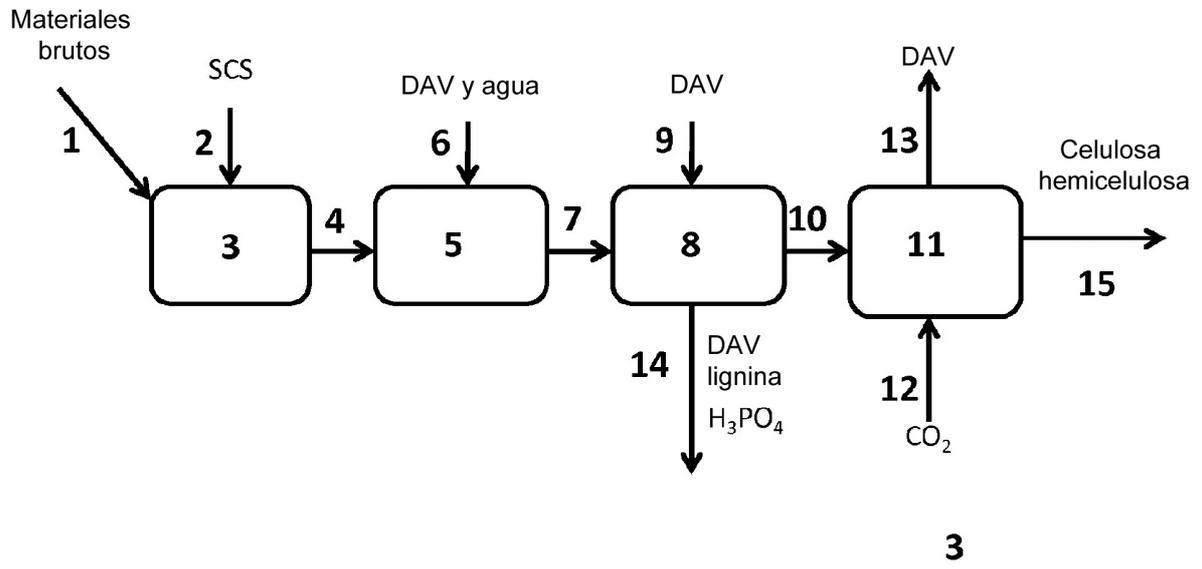


Figura 1

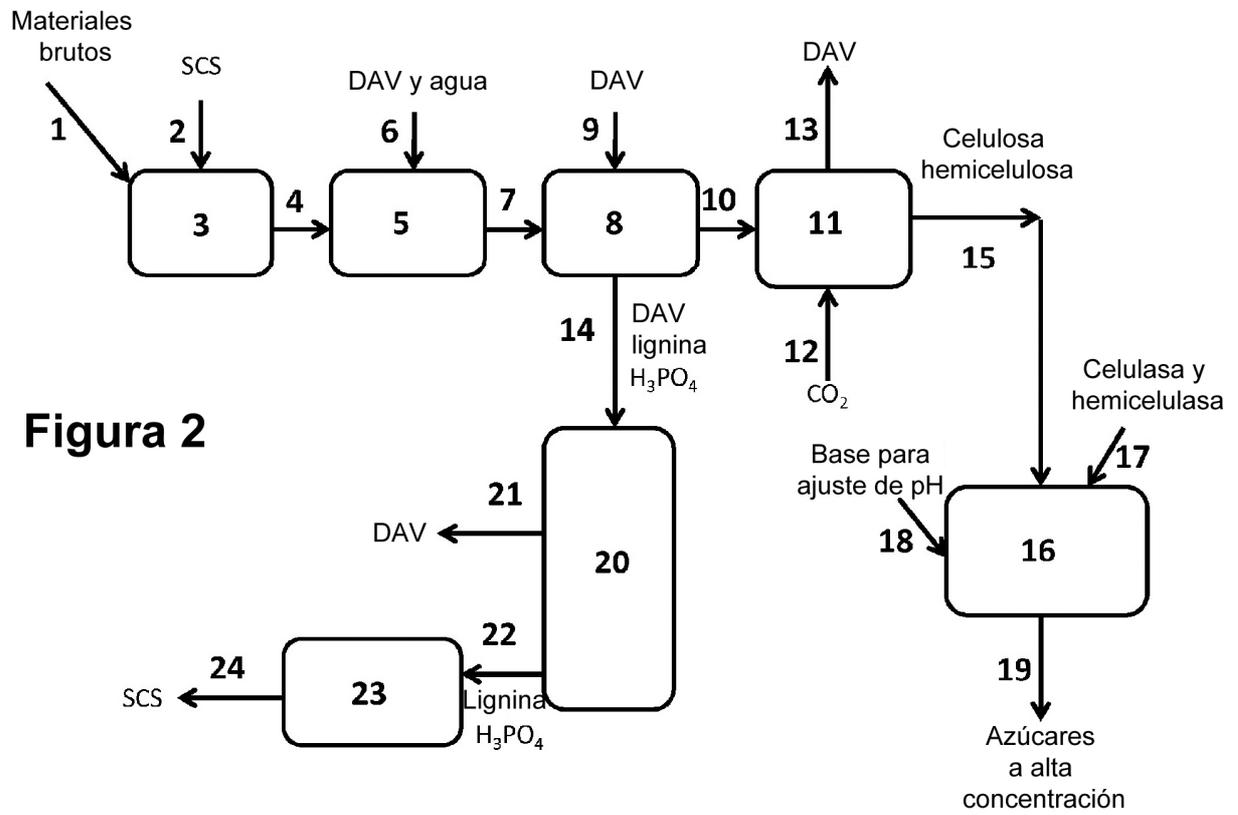


Figura 2

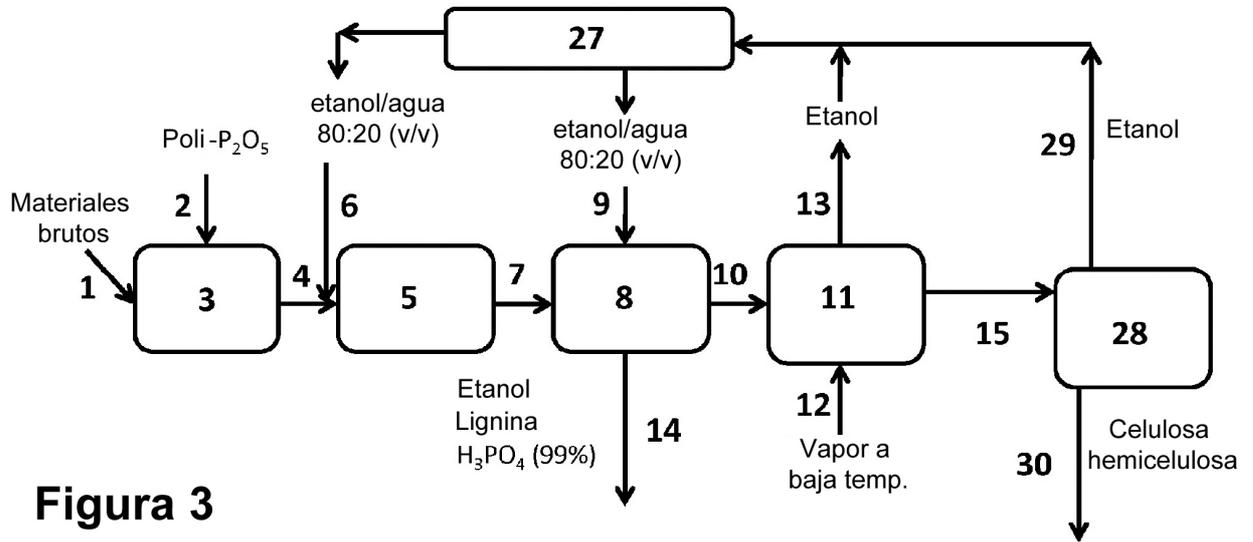
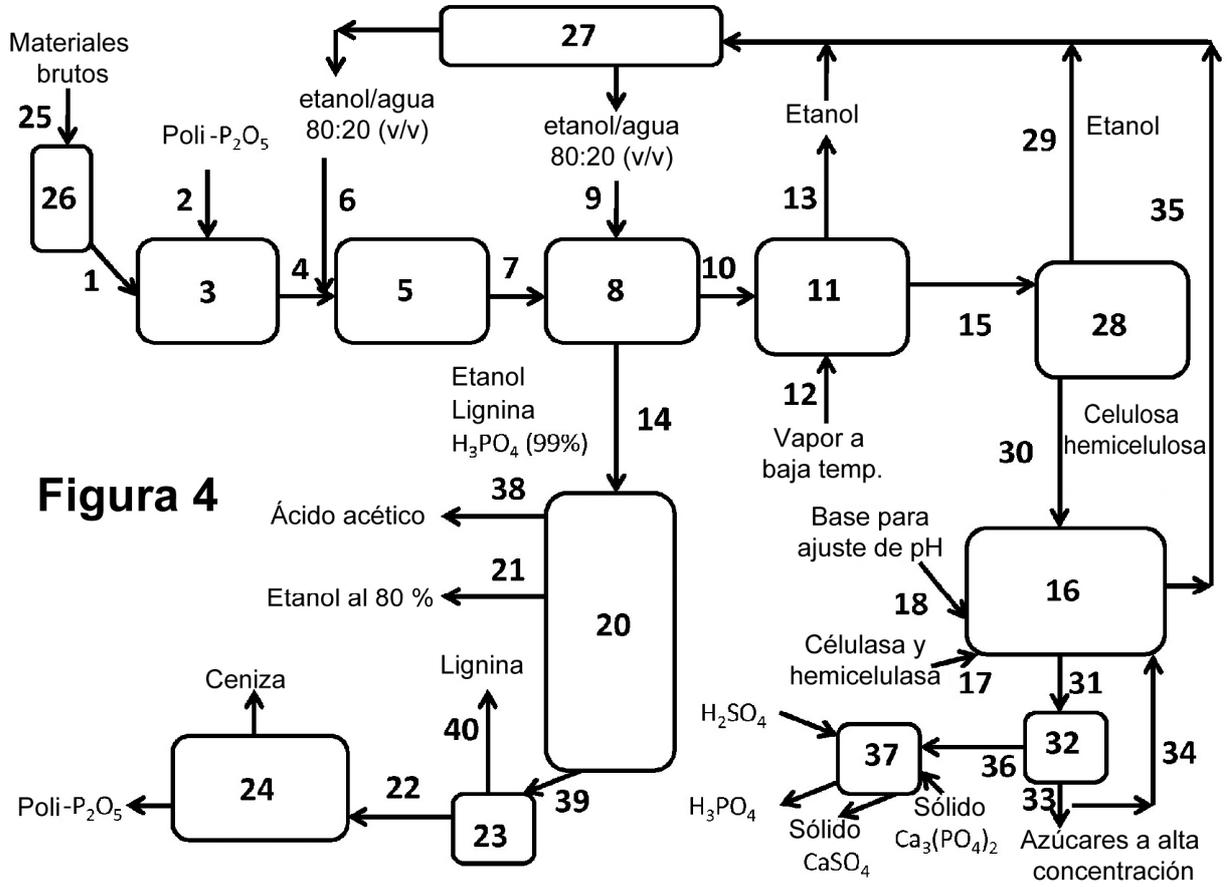
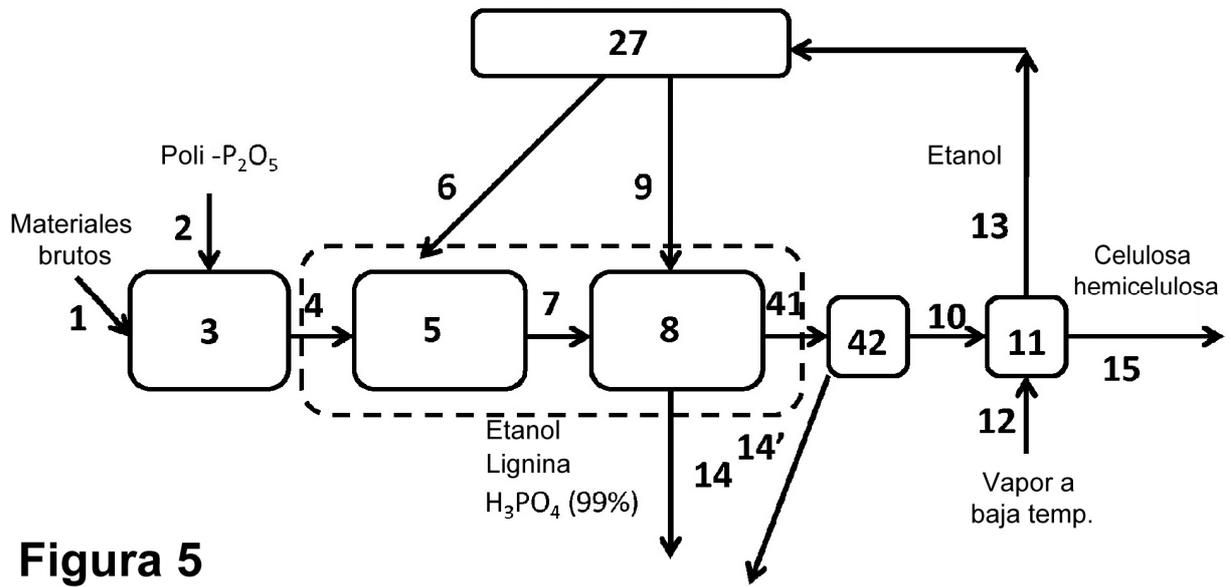


Figura 3



**Figura 4**



**Figura 5**

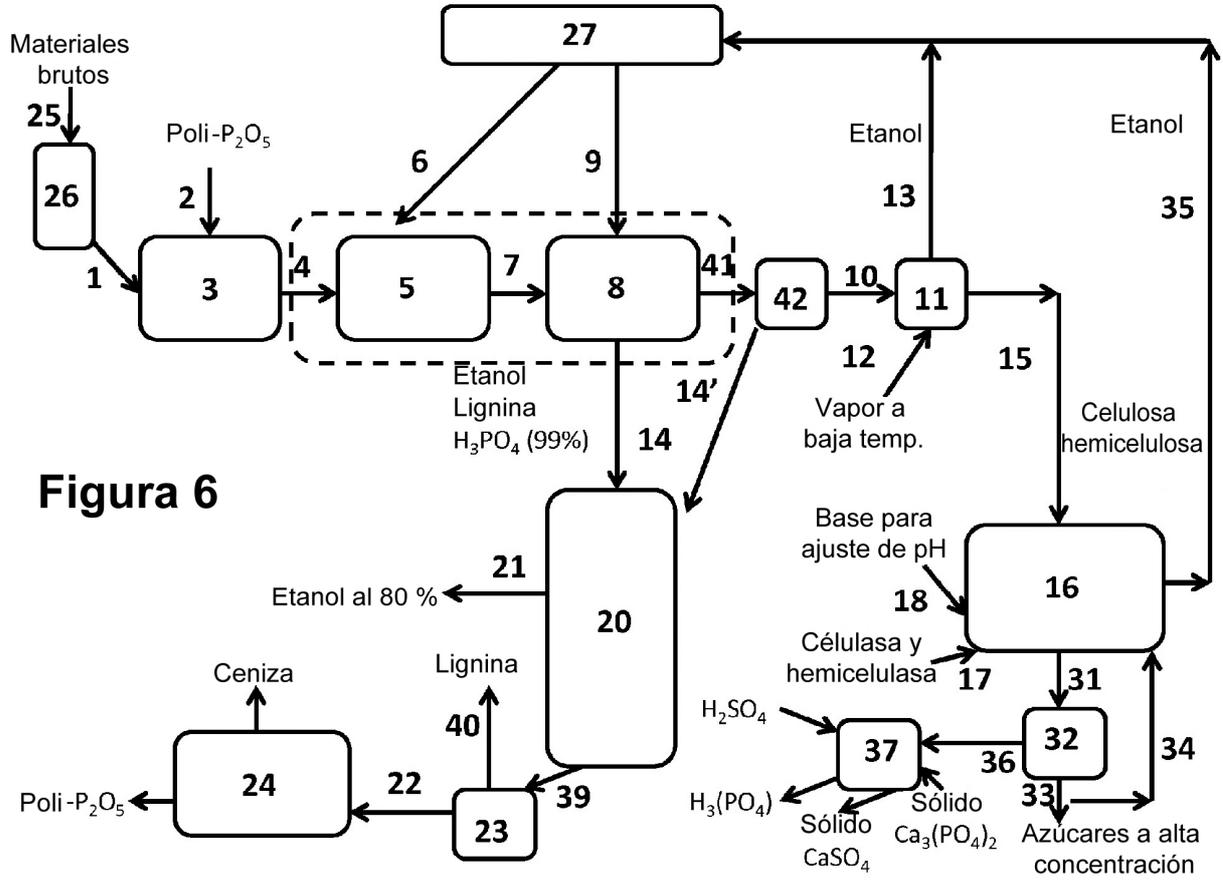


Figura 6