

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 330**

51 Int. Cl.:

C08B 37/00	(2006.01)
D21C 3/20	(2006.01)
C08H 7/00	(2011.01)
C08H 8/00	(2010.01)
C13K 1/02	(2006.01)
C12P 7/10	(2006.01)
D21C 3/04	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2007 PCT/US2007/013715**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2017 WO07146245**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2007 E 07795984 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2027159**

54 Título: **Un proceso para el tratamiento por etapas de material lignocelulósico para producir materias primas químicas reactivas**

30 Prioridad:

12.06.2006 US 812244 P
12.06.2006 US 812245 P
12.06.2006 US 812246 P
05.07.2006 US 818342 P
22.12.2006 US 876470 P
27.04.2007 US 740923

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.03.2018

73 Titular/es:

AMERICAN PROCESS, INC. (100.0%)
750 Piedmont Avenue N.E.
Atlanta GA 30308, US

72 Inventor/es:

RETSINA, DR. THEODORA;
PYLKKANEN, MR. VESA y
RYHAM, MR. ROLF

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 661 330 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

Un proceso para el tratamiento por etapas de material lignocelulósico para producir materias primas químicas reactivas

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere, en general, al fraccionamiento de material lignocelulósico en lignina, celulosa y hemicelulosas fermentables, y más particularmente a la producción de lignina reactiva y celulosa reactiva en un proceso semicontinuo o discontinuo. Los materiales reactivos se pueden usar como materia prima para una variedad de síntesis químicas incluyendo alcoholes, ácidos orgánicos, polímeros y otros bioproductos.

Antecedentes de la invención

15 Las tecnologías de fraccionamiento de material lignocelulósico en sus subcomponentes principales de celulosa, lignina y hemicelulosas han existido tanto en la práctica comercial como a nivel de investigación. Las más prevaletes de ellas son la fabricación de pasta al sulfito comercial y la investigación tecnológica en el dominio del fraccionamiento limpio del Laboratorio Nacional de Energía Renovable de los EE.UU., NREL (por sus siglas en inglés *U.S. National Renewable Energy Laboratory*).

20 La fabricación de pasta al sulfito comercial se ha practicado desde 1874. El foco de atención de la fabricación de pasta al sulfito es la conservación de celulosa que se produce de una manera no reactiva cristalina. En un esfuerzo de llevarlo a cabo, las variantes industriales de la fabricación de pasta al sulfito usan un proceso de una única etapa que requiere 6 - 10 horas. En este procesamiento prolongado las hemicelulosas y la lignina se disuelven, algunas hemicelulosas se hidrolizan en azúcares, y después algunos azúcares se convierten en ácidos orgánicos dando como resultado en general un rendimiento bajo de azúcares fermentables y convirtiendo todas las ligninas en lignosulfonatos.

30 La fabricación de pasta al sulfito produce un licor de cocción agotado que se denomina licor de sulfito. La fermentación del licor de sulfito en etanol hemicelulósico se ha practicado principalmente para reducir el impacto medioambiental de las descargas de los molinos de sulfito desde 1909. Los datos publicados del diseño de uno de los dos molinos de sulfito conocidos restantes que produce etanol, muestra que los rendimientos de etanol no superan el 33 % de las hemicelulosas originales. El rendimiento de etanol es bajo debido a la hidrólisis incompleta de las hemicelulosas en azúcares fermentables y después se agrava por los productos secundarios de la fabricación de pasta al sulfito, tal como furfural, metanol, ácido acético y otros, que inhiben la fermentación en etanol.

35 Debido al bajo rendimiento de etanol, al coste inferior de la producción de etanol sintético a partir de la materia prima del petróleo, y a la producción de etanol a partir de maíz actualmente, solo se conocen dos molinos de sulfito que han continuado la práctica de la producción de etanol hemicelulósico hasta la fecha.

40 En el siglo XX, la fabricación de pasta Kraft eclipsó la fabricación de pasta al sulfito como el método dominante de fabricación de pasta química. La fabricación de pasta Kraft, sin embargo, no fracciona el material lignocelulósico en sus componentes primarios de una manera reactiva. En cambio, las hemicelulosas están en solución con productos químicos de cocción inorgánicos solubles y lignina no reactiva, (lignina condensada sin sitio activo disponible para el enlace químico), y la lignina no puede separarse rápidamente.

45 Se han probado otros procesos que usan productos químicos de cocción con disolventes como una alternativa a la fabricación de pasta al sulfito o Kraft. El proceso con disolventes original se describe en la patente de Estados Unidos n.º 1.856.567 de Kleinert et al. Aunque se utilizaron brevemente en los años 1990 tres instalaciones de tamaño demostrativo para etanol-agua (ALCELL), sulfito alcalino con antraquinona y metanol (ASAM), y etanol-agua-hidróxido sódico (Organocell), actualmente no hay molinos de fabricación de pasta con disolventes a escala completa. Entre estas tecnologías solo ALCELL produjo lignina reactiva nativa usando disolventes orgánicos puros en condiciones termodinámicas elevadas. Ninguna de estas tecnologías produjo celulosa reactiva o hemicelulosas hidrolizadas.

50 Groombridge et al. en la Patente de EE.UU. n.º 2.060.068 muestra que un disolvente acuoso con dióxido de azufre es un potente sistema deslignificante para producir celulosa a partir de material lignocelulósico. Este proceso produce celulosa no reactiva para la fabricación de papel y las hemicelulosas y la lignina no se fraccionan.

60 Además, la patente de Estados Unidos n.º 5.879.463 de Proenca revela que la deslignificación simultánea y la hidrólisis rápida de todo el material celulósico, la celulosa y las hemicelulosas, es posible en presencia de un disolvente orgánico y un ácido inorgánico diluido; sin embargo, este proceso no conserva la celulosa.

65 Finalmente, la patente de Estados Unidos N.º 5.730.837 de Black et al. reivindica el fraccionamiento de material lignocelulósico en lignina, celulosa y azúcares disueltos usando cetona, alcohol, alcohol y ácido mineral. Esto se

conoce sencillamente como la tecnología del fraccionamiento limpio de NREL. La lignina producida de esta manera no está totalmente en una forma reactiva debido al uso de ácido fuerte que condensa parte de la lignina.

5 En la mayoría de procesos de biorrefinería basados en madera, se usa una mayor parte de la energía consumida total para concentrar los azúcares y/o componentes orgánicos extraídos hasta una concentración que es útil para el procesamiento posterior. En el proceso Kraft, esto se hace con evaporadores de efecto múltiple que usan vapor. En los procesos de etanol de maíz, la destilación del etanol y la evaporación del agua del grano de destilería se hace en un proceso en dos etapas usando vapor. En la patente de Estados Unidos 6.217.711 de Ryham et al, la extracción de metanol y la concentración del licor negro se consiguió en un proceso integrado en el cual el licor se concentró
10 primero y después se extrajo el metanol del mismo. En la presente invención un extractor y evaporador integrados se diseñan para eliminar primero el alcohol alifático de una corriente y después para concentrar la corriente.

Por lo tanto en el estado de la técnica del procesamiento de material lignocelulósico:

- 15 a) Los procesos al sulfito hasta la fecha conservan la celulosa en una forma no reactiva, degrada algunas hemicelulosas en subproductos no reactivos y sulfona toda la lignina.
b) El proceso Kraft no fracciona la lignina, celulosa ni hemicelulosas
c) Los métodos de fabricación de pasta con disolventes orgánicos produjo una celulosa no reactiva y no hidrolizó las hemicelulosas. Además usaron presiones y temperaturas significativamente superiores que los métodos de
20 fabricación de pasta convencionales.
d) El tratamiento de material lignocelulósico con ácido inorgánico diluido en disolvente orgánico hidroliza tanto la celulosa como las hemicelulosas y por lo tanto no conserva la celulosa
e) El tratamiento de material lignocelulósico con cetona, alcohol, agua y ácido mineral no produce toda la lignina en una forma reactiva.

25 Los presentes inventores han desarrollado ahora un proceso para el tratamiento de material lignocelulósico que primero fracciona el material y después convierte cada fracción en una materia prima química reactiva. Esto se consigue mediante la cocción del material lignocelulósico con dióxido de azufre en una solución de etanol y agua en un proceso de una o múltiples etapas donde el tratamiento de cada fracción se continúa después de la separación intermedia de las fracciones y dichas condiciones de tratamiento se modifican para conseguir las propiedades finales
30 deseadas de la fracción. Esto puede hacerse en un proceso discontinuo o semicontinuo.

Sorprendentemente, tal proceso puede aislar al menos cuatro componentes reactivos en un tratamiento por proceso integrado de etapas múltiples y proporcionar cuatro productos químicos de materias primas industriales a gran
35 escala.

Estos son:

- 40 1) celulosa que se puede desviar para la fabricación de papel o tratarse adicionalmente para producir celulosa esterificada reactiva adecuada para la producción industrial de fibras sintéticas y polímeros, o para la producción de etanol de alto rendimiento. En la esterificación, la celulosa se convierte en una forma amorfa en la que los grupos hidroxilo libres se exponen a una reacción posterior.
45 2) hemicelulosas fermentables y azúcares fermentables adecuados para la producción de etanol de alto rendimiento
3) lignina nativa reactiva, es decir, lignina disuelta por alcoholólisis y que está casi en la longitud del polímero original y sus sitios reactivos se conservan en la solución
50 4) lignosulfonatos reactivos, es decir, lignina que ha sido parcialmente sulfonada pero retiene la longitud del polímero casi original y puede reaccionar adicionalmente con electrolitos.

Los tamices moleculares son el método común para descomponer el azeótropo agua-etanol en plantas de etanol de maíz. Los tamices moleculares consumen al menos 150 kilojulios de energía por litro de etanol para eliminar el
55 último 4,5 % de agua, es decir, más energía que la destilación tradicional de agua. El uso de cal para deshidratar etanol es una práctica común en laboratorios pero una aplicación a escala industrial tiene un coste prohibitivo debido al coste de la regeneración de cal a partir de su estado hidratado resultante hasta el estado anhidro requerido, y la pérdida asociada de etanol capturada en la cal hidratada. Casualmente, se dieron cuenta en la presente invención de que el subproducto de cal hidratada se puede reintroducir en el proceso en la etapa de precipitación de lignina.

60 Por lo tanto, la cal se usa de forma beneficiosa en el proceso y el etanol capturado en la cal hidratada se recupera para el proceso.

Breve resumen de la invención

- 5 Un aspecto de la invención es un proceso para fraccionar material lignocelulósico en componentes químicamente reactivos a través de un tratamiento por etapas del material lignocelulósico con una solución de alcohol alifático, agua y 10-20 % en peso de dióxido de azufre con separación intermedia de celulosa y fracciones de hemicelulosas-lignina que después se tratan cada una adicionalmente, donde dicho proceso comprende además una etapa de separación de lignina y una etapa en la que las hemicelulosas se convierten en azúcares fermentables.
- 10 Otro aspecto es un proceso en el que dicha solución de alcohol alifático, agua y dióxido de azufre contiene 40 % a 60 % de agua.
- 15 Otro aspecto es un proceso en el que se usa una concentración diferente de dicha solución de alcohol alifático, agua y dióxido de azufre en una primera etapa de tratamiento de dicho material lignocelulósico que la que se usa en una o más etapas posteriores de tratamiento con eliminación intermedia y conservación de celulosa.
- 20 Otro aspecto es un proceso en el que se usa la solución de dióxido de azufre de 10-20 % en peso en una primera etapa de tratamiento y se usa una solución de dióxido de azufre, ácido sulfuroso o ácido sulfúrico del 0,5 % al 20 % en una o más etapas posteriores de tratamiento con eliminación intermedia y conservación de celulosa.
- 25 Otro aspecto es un proceso en el que dicho proceso va seguido por extracción por vapor y/o evaporación de hidrolizado para eliminar y recuperar el dióxido de azufre y el alcohol alifático y para eliminar los inhibidores de la fermentación.
- Otro aspecto es un proceso en el que la celulosa se trata adicionalmente con una solución acuosa de alcohol alifático en presencia de ácido para esterificarla y convertirla en una materia prima química reactiva.
- Otro aspecto es un proceso en el que la celulosa esterificada se fermenta en alcohol alifático.
- 30 Otro aspecto es un proceso en el que dicho ácido es dióxido de azufre, ácido sulfuroso o ácido sulfúrico del 0,5 % al 20 %.
- En el presente documento, se divulga un proceso en el que las condiciones son 95 % de etanol y 5 % de ácido sulfúrico a 120 °C.
- 35 Otro aspecto es un proceso en el que dicho proceso se lleva a cabo a temperaturas entre 65 °C y 200 °C.
- Otro aspecto es un proceso en el que dicho proceso se lleva a cabo durante un periodo de tiempo entre 15 minutos y 720 minutos.
- 40 En el presente documento se divulga un proceso en el que las condiciones son un tratamiento inicial usando 47 % de etanol, 47 % de agua y 6 % de dióxido de azufre a 140 °C durante 2 horas, y después de la eliminación intermedia y conservación de la celulosa, un tratamiento posterior de la fracción de hemicelulosas-lignina usando 2 % de etanol, 95 % de agua y 3 % de dióxido de azufre a 140 °C durante 1 hora.
- 45 En el presente documento se divulga un proceso para producir azúcares fermentables a partir de las hemicelulosas de un material lignocelulósico a través de un tratamiento por etapas del material lignocelulósico con una solución de alcohol alifático, agua y dióxido de azufre con la eliminación intermedia del hidrolizado y la celulosa.
- Otro aspecto es un proceso en el que se usa una concentración diferente de dicha solución de alcohol alifático, agua y dióxido de azufre en una primera etapa de tratamiento de dicho material lignocelulósico que la que se usa en una o más etapas posteriores de tratamiento con eliminación intermedia del hidrolizado y la celulosa.
- 50 Otro aspecto es un proceso en el que se produce el alcohol alifático a partir de la fermentación y destilación de los azúcares fermentables hidrolizados producidos en dicho proceso y que después se reutiliza en dicho proceso.
- 55 Otro aspecto es un proceso en el que la lignina se sulfona y se vuelve soluble en soluciones acuosas.
- Otro aspecto es un proceso en el que la concentración de dióxido de azufre y alcohol alifático en la solución y el tiempo de cocción varían para controlar el rendimiento de hemicelulosas con respecto a las celulosas y con respecto a los azúcares fermentables.
- 60 Otro aspecto es un proceso en el que se libera un exceso de dióxido de azufre de dicho tratamiento adicional de cada fracción y se usa para la formación para la cocción de productos químicos.
- 65 Otro aspecto es un proceso para fraccionar el material lignocelulósico en componentes químicamente reactivos a través de un tratamiento por etapas del material lignocelulósico con una solución de alcohol alifático, agua y 10-20 %

ES 2 661 330 T3

en peso de dióxido de azufre con separación intermedia de celulosa y fracciones de hemicelulosas-lignina que después se tratan cada una adicionalmente, donde dicho proceso comprende además una etapa de separación de lignina y una etapa en la que las hemicelulosas se convierten en azúcares fermentables, que comprende las etapas de:

- 5 Cocción en condiciones ácidas para producir hemicelulosas hidrolizadas, celulosa, lignina reactiva y lignina sulfonada;
- 10 Lavado para separar lignina y hemicelulosas procedentes de la celulosa en varias etapas para recuperar más del 95 % del alcohol alifático mezclado con la celulosa;
- 15 Desvío de la celulosa para la fabricación de papel o tratamiento de la celulosa con una solución acuosa de alcohol alifático en presencia de ácido para esterificar la celulosa, volviéndola reactiva y de esta manera una materia prima química adecuada
- 20 Tratamiento del hidrolizado de post lavado con dióxido de azufre y calor para maximizar el rendimiento de azúcares fermentables y para eliminar, y/o neutralizar, los inhibidores de la fermentación;
- Evaporación para eliminar y recuperar los productos químicos de la cocción, eliminar los productos secundarios, precipitar la lignina nativa reactiva y concentrar un producto de lignosulfonatos y/o de azúcares fermentables;
- Separación de la lignina para eliminar la lignina nativa reactiva y los lignosulfonatos reactivos procedentes de los azúcares fermentables;
- 25 Fermentación y destilación para producir y concentrar alcoholes alifáticos o ácidos orgánicos;
- Secado de los alcoholes alifáticos concentrados o ácidos orgánicos con cal anhidra y reutilización del subproducto de cal hidratada resultante para la separación de la lignina; y
- 30 Fraccionamiento y/o separación para eliminar y recuperar los productos secundarios.
- Otro aspecto es un proceso que comprende además la etapa de fraccionamiento y/o separación para eliminar y recuperar los productos secundarios.
- 35 Otro aspecto es un proceso en el que se separa la lignina soluble en alcohol alifático por evaporación de dicho alcohol alifático y eliminación posterior del precipitado de lignina nativa reactiva.
- Otro aspecto es un proceso en el que los lignosulfonatos reactivos se precipitan selectivamente usando cal en exceso en presencia de alcohol alifático.
- 40 Otro aspecto es un proceso en el que la torta de filtrado de los lignosulfonatos se combustiona en una caldera de lecho fluidizado o gasificador, se libera azufre y reacciona con la cal en exceso en dicha torta de filtrado para formar yeso.
- 45 Otro aspecto es un proceso que comprende además la etapa de fermentación y destilación.
- Otro aspecto es un proceso en el que se usa la cal anhidra para secar el alcohol alifático del producto a partir de la destilación y el subproducto resultante hidratado se reutiliza para desplazar la cal fresca en el proceso anterior asociado de preparación de materia prima.
- 50 Otro aspecto es un proceso en el que dicho subproducto de cal hidratada se utiliza para precipitar los lignosulfonatos.
- Otro aspecto es un proceso en el que se elimina el alcohol alifático de una corriente y la corriente resultante se concentra en un sistema integrado de extractor y evaporador de alcohol, en el que el vapor evaporado se comprime usando la compresión por vapor y proporciona la energía térmica tanto para el extractor como para el evaporador.
- 55 Otro aspecto es un proceso en el que se segregan dichas corrientes de vapor evaporado para tener diferentes concentraciones de compuestos orgánicos en diferentes corrientes.
- 60 Otro aspecto es un proceso en el que se segregan las corrientes de condensado del evaporador para tener diferentes concentraciones de compuestos orgánicos en corrientes diferentes.
- 65 Otro aspecto es un proceso en el que se usan los condensados del evaporador y los fondos de las columnas de destilación para lavar la celulosa para minimizar las descargas de efluente.

Además, la presente invención describe un proceso de fraccionamiento del material lignocelulósico en lignina, celulosa y hemicelulosas hidrolizadas a través de un tratamiento por etapas del material lignocelulósico con una solución de alcohol alifático, agua y 10-20 % en peso de dióxido de azufre, en un proceso de etapas múltiples en el que:

- 5 • la celulosa se fracciona primero y en una etapa intermedia se puede desviar para un tratamiento adicional,
- la corriente rica en hemicelulosas y azúcares, que también contiene los productos químicos de la cocción y particularmente el alcohol alifático, se trata para eliminar y reciclar el alcohol alifático y eliminar el agua para concentrar la corriente de manera que sea adecuada para el procesamiento posterior
- 10 • las hemicelulosas se convierten en azúcares fermentables, y se eliminan los inhibidores de la fermentación
- la lignina reactiva nativa se separa de las hemicelulosas
- se separan los lignosulfonatos reactivos.

15 Por lo tanto, en una realización preferida, el material lignocelulósico se trata en una primera etapa con el alcohol alifático, agua y 10-20 % en peso de dióxido de azufre, después se elimina la celulosa y después ambas fracciones se tratan adicionalmente con alcohol alifático, agua, dióxido de azufre o ácido. El alcohol alifático se extrae y elimina de la corriente líquida resultante y después la corriente se concentra en un sistema integrado de extractor de alcohol y evaporador, en el que el vapor evaporado se comprime usando la compresión por vapor y proporciona la energía térmica tanto para el extractor como para el evaporador. La lignina soluble en alcohol se separa del precipitado o se sulfona añadiendo dióxido de azufre y calor. La adición de cal hidratada precipitará lignosulfonatos insolubles en medios alcalinos. La solución de azúcares restante se fermenta y se destila de etanol. Los fondos de columna de destilación y el condensado se utilizan para el lavado de la pulpa. Finalmente, el etanol del producto se somete a reflujo sobre cal para eliminar el agua procedente de la solución azeotrópica.

25 Breve descripción de los dibujos

Se puede obtener una comprensión más completa de la presente invención en referencia a la siguiente descripción detallada cuando se lee en conjunto con los dibujos adjuntos en los que:

- 30 Figura 1. Ilustra los productos obtenidos del fraccionamiento del material lignocelulósico;
- Figura 2. Ilustra un ejemplo de diagrama de flujo del proceso divulgado en el presente documento, destacando que las etapas del proceso pueden estar en otras secuencias y
- Figura 3. Ilustra un ejemplo de diagrama de flujo del sistema integrado de extractor y evaporador de alcohol divulgado en el presente documento.

35 Descripción detallada de la invención

En el presente documento se divulga un método para el fraccionamiento de materiales lignocelulósicos en materia prima química reactiva en un proceso discontinuo o semicontinuo por el tratamiento por etapas con alcoholes alifáticos acuosos en presencia de dióxido de azufre o ácido. El material lignocelulósico se fracciona de una manera que se elimina la celulosa como la pulpa o se convierte en celulosa esterificada, se reutilizan los productos químicos de la cocción, se separa la lignina en las formas de lignina nativa reactiva y lignosulfonatos reactivos y las hemicelulosas se convierten en azúcares fermentables, a la vez que se eliminan los inhibidores de la fermentación. En un sistema integrado de extractor y evaporador por compresión de vapor, el alcohol alifático se elimina de una corriente líquida y la corriente resultante se concentra para un procesamiento adicional.

50 Se proporciona un proceso para fraccionar el material lignocelulósico en componentes químicamente reactivos a través de un tratamiento por etapas del material lignocelulósico con una solución de alcohol alifático, agua y 10-20 % en peso de dióxido de azufre con separación intermedia de celulosa y fracciones de hemicelulosas-lignina, donde dicho proceso comprende además una etapa de separación de lignina y una etapa en la que las hemicelulosas se convierten en azúcares fermentables, que comprende las etapas de:

55 Cocción en condiciones ácidas para producir hemicelulosas hidrolizadas, celulosa, lignina reactiva y lignina sulfonada, en el que la concentración de dióxido de azufre y alcohol alifático en la solución y el tiempo de cocción varían para controlar el rendimiento de hemicelulosas con respecto a las celulosas y con respecto a los azúcares fermentables;

60 Lavado para separar lignina y hemicelulosas procedentes de la celulosa en varias etapas para recuperar más del 95 % del alcohol alifático mezclado con la celulosa;

Desvío de la celulosa para la fabricación de papel o tratamiento de la celulosa con una solución acuosa de alcohol alifático en presencia de ácido para esterificar la celulosa, volviéndola reactiva y de esta manera una materia prima química adecuada;

65 Tratamiento de hidrolizado de post lavado con dióxido de azufre para maximizar el rendimiento de azúcares fermentables y para eliminar y/o neutralizar los inhibidores de la fermentación;

Evaporación para eliminar y recuperar los productos químicos de la cocción, eliminar los productos secundarios, precipitar la lignina nativa reactiva y concentrar un producto de lignosulfonatos y/o de azúcares fermentables;

5 Separación de la lignina para eliminar la lignina nativa reactiva y los lignosulfonatos reactivos procedentes de los azúcares fermentables;

Fermentación y destilación para producir y concentrar alcoholes alifáticos o ácidos orgánicos;

10 Secado de los alcoholes alifáticos concentrados o ácidos orgánicos con cal anhidra y reutilización del subproducto de cal hidratada resultante para la separación de la lignina; y

Fraccionamiento y/o separación para eliminar y recuperar los productos secundarios.

15 La primera etapa del proceso es la "cocción", elemento 1 en la Figura 2, que fracciona los componentes de material lignocelulósico para permitir una eliminación posterior fácil; específicamente las hemicelulosas se disuelven y más del 50 % se hidrolizan completamente, la celulosa se separa pero permanece resistente a la hidrólisis y la lignina se sulfona en forma soluble en agua. Se procesa el material lignocelulósico, "se cuece", en una solución de alcohol alifático, agua y dióxido de azufre, donde las relaciones típicas en peso son 40-60 % tanto de alcohol alifático como de agua, y 10-20 % en peso de dióxido de azufre; esta solución se denomina licor de cocción. Los alcoholes alifáticos pueden incluir etanol, metanol, propanol y butanol, pero preferentemente etanol. La cocción se realiza en una o más etapas usando los digestores discontinuos o continuos. Dependiendo del material lignocelulósico que se debe procesar, las condiciones de cocción varían, con temperaturas entre 65 °C a 200 °C, por ejemplo, 65 °C, 75 °C, 85 °C, 95 °C, 105 °C, 115 °C, 125 °C, 130 °C, 135 °C, 140 °C, 145 °C, 150 °C, 155 °C, 165 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C o 200 °C, y las presiones correspondientes de 1 atmósfera a 15 atmósferas. La carga de dióxido de azufre en el licor de cocción varía entre 10 % y 20 %, por ejemplo, 10 %, 11 %, 12 %, 13 %, 14 %, 15 %, 16 %, 17 %, 18 %, 19 % o 20 % de la masa de licor de cocción total en una o más etapas de cocción. El tiempo de cocción de cada etapa también varía entre 15 minutos y 720 minutos, por ejemplo, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 140, 160, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360, 390, 420, 450, 480, 510, 540, 570, 600, 630, 660, 690 o 720 minutos. La relación de material lignocelulósico a licor de cocción puede variar entre 1:3 a 1:6, por ejemplo, 1:3, 1:4, 1:5 o 1:6, y preferentemente 1:4.

30 El hidrolizado de la etapa de cocción se somete a reducción de presión, al final de una cocción en un digestor discontinuo, o en un tanque de expansión externo después de la extracción de un digestor continuo. El vapor de expansión procedente de la reducción de presión se recoge en un recipiente de formación de licor de cocción. El vapor de expansión contiene sustancialmente todo el dióxido de azufre sin reaccionar que se disuelve directamente en un nuevo licor de cocción. La celulosa se elimina después para lavarse y tratarse adicionalmente según se requiera.

35 La etapa de lavado del proceso, elemento 2 en la Figura 2, recupera el hidrolizado de la celulosa. La celulosa lavada es la pulpa que se puede usar para la producción de papel o esterificación. El hidrolizado débil de la etapa de lavado continúa hasta la etapa de la reacción del hidrolizado del post-lavado, elemento 3 en la Figura 2; en una aplicación de digestor continuo este hidrolizado débil se combinará con el hidrolizado extraído del tanque de expansión externo.

40 En la etapa de la reacción del hidrolizado de post lavado, el hidrolizado de post lavado se trata adicionalmente en una o múltiples etapas con una solución de alcohol alifático, agua y dióxido de azufre, ácido sulfuroso y ácido sulfúrico, donde las relaciones típicas en peso de alcohol alifático a agua son entre 1:99 y 50:50, por ejemplo, 1:99, 2:98, 3:97, 4:96, 5:95, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, y 50:50, y dióxido de azufre, ácido sulfuroso y ácido sulfúrico hasta una carga de 0,5 % y 20 %, por ejemplo, 0,5 %, 1 %, 1,5 %, 2 %, 2,5 %, 3 %, 3,5 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %, 10 %, 11 %, 12 %, 13 %, 14 %, 15 %, 16 %, 17 %, 18 %, 19 % o 20 %, y directa o indirectamente se calienta a temperaturas hasta 200 °C, por ejemplo, 105 °C, 115 °C, 125 °C, 135 °C, 140 °C, 145 °C, 150 °C, 155 °C, 160 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C o 200 °C, y preferentemente 140 °C. Dicha solución puede o no contener alcohol residual. Esta etapa produce azúcares fermentables que pueden concentrarse después por evaporación a una materia prima de fermentación. La concentración por evaporación puede ser antes o después del tratamiento con dióxido de azufre, ácido sulfuroso o sulfúrico en dicha etapa de la reacción del hidrolizado de post lavado. Esta etapa puede o no ir seguida por una extracción por vapor del hidrolizado resultante para eliminar y recuperar el dióxido de azufre y alcohol alifático y para la eliminación de la fermentación potencial que inhibe los productos secundarios. El proceso de evaporación puede ser al vacío o presión desde -0,1 atmósferas a 3,0 atmósferas, por ejemplo, 0,1, 0,3, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 o 3,0 atmósferas. El alcohol alifático se recupera del proceso de evaporación por condensación del vapor de escape y se devuelve al recipiente de formación del licor de cocción en la etapa de cocción. El condensado limpio del proceso de evaporación se utiliza en la etapa de lavado. El hidrolizado de la etapa de reacción del hidrolizado de la evaporación y de post lavado contiene principalmente azúcares fermentables pero puede contener también lignina dependiendo de la ubicación de la etapa de separación de lignina en la configuración del proceso global, y se concentra entre el 10 % y 55 % de sólidos, por ejemplo, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, 50 % o 55 %; este hidrolizado continúa hasta una etapa del proceso posterior. En una realización preferida, la etapa de evaporación comprende el extractor y evaporador de alcohol integrados de la presente invención.

65

Los azúcares fermentables se definen como productos de la hidrólisis de celulosa, galactoglucomanano, glucomanano, arabinogalactano, arabinoglucuronoxilanos, y glucuronoxilanos en sus productos respectivos de oligómeros y monómeros de cadena corta, es decir, glucosa, manosa, galactosa, xilosa y arabinosa, que están sustancialmente libres de inhibidores de la fermentación. En una realización preferida, esta es una solución de azúcares de monómeros esencialmente libres de inhibidores de la fermentación. En una realización más preferida es una solución de azúcares de monómeros con una concentración de furfural inferior al 0,15 % de los azúcares.

La celulosa eliminada en la etapa de lavado puede ser desviada para la fabricación de papel o en una realización preferida se puede esterificar en celulosa reactiva mediante el tratamiento adicional con alcohol alifático en presencia de dióxido de azufre o ácido, elemento 8 en la Figura 2.

El alcohol alifático puede estar en una concentración del 96 % o superior en presencia de dióxido de azufre, ácido sulfuroso y ácido sulfúrico hasta una carga de 0,5 % y 20 %, por ejemplo, 0,5 %, 1 %, 1,5 %, 2 %, 2,5 %, 3 %, 3,5 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %, 10 %, 11 %, 12 %, 13 %, 14 %, 15 %, 16 %, 17 %, 18 %, 19 % o 20 %, y directa o indirectamente se calienta a temperaturas hasta 200 °C, por ejemplo, 100 °C, 105 °C, 110 °C, 115 °C, 120 °C, 125 °C, 130 °C, 140 °C, , 150 °C, 160 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C o 200 °C, y preferentemente 120 °C. La celulosa reactiva se puede comercializar para el uso como materia prima química reactiva o fermentar en un alcohol alifático o ácido orgánico.

La etapa de separación de la lignina del proceso, elemento 4 en la Figura 2, es para la separación de la lignina del hidrolizado y se puede localizar antes o después de la etapa de reacción del hidrolizado de post lavado y evaporación. Si se localiza después, entonces la lignina nativa reactiva precipita desde el hidrolizado puesto que el alcohol alifático se ha eliminado en la etapa de evaporación. Los lignosulfonatos solubles en agua restantes se precipitan convirtiendo el hidrolizado en una condición alcalina usando un óxido alcalinotérrico, preferentemente cal fresca o, en una realización preferida, cal hidratada de la etapa de secado de alcohol alifático del producto. La condición alcalina se debe a la presencia de cal sin reaccionar, denominada cal en exceso. El precipitado de lignina y lignosulfonato combinado se filtra. La torta de filtrado de lignina y lignosulfonatos se puede secar como un subproducto comercializable o se puede quemar en una caldera de lecho fluidizado o gasificador para la producción de energía; el azufre liberado por combustión reacciona con la cal en exceso en la torta de filtrado para formar yeso que se puede recoger y comercializar como un producto secundario. El hidrolizado del filtrado se puede comercializar sea como un producto de solución de azúcar concentrado o sea procesado adicionalmente en una etapa de fermentación posterior en alcohol alifático.

La etapa de fermentación y destilación del proceso, elemento 5 en la Figura 2, es para la producción de alcoholes alifáticos, de la forma más preferida etanol o ácidos orgánicos. Después de la eliminación de los productos químicos y de la lignina de la cocción, y tratamiento en la etapa de la reacción del hidrolizado de post lavado, el hidrolizado contiene principalmente azúcares fermentables en solución de agua del cual se ha eliminado o neutralizado cualquier inhibidor de fermentación. El hidrolizado se fermenta para producir alcohol diluido o ácidos orgánicos, a una concentración desde el 1 % al 10 %. La levadura agotada se elimina por filtración. El alcohol diluido se destila para concentrarse hasta cerca de su punto azeotrópico de 95,6 % en peso. Parte del alcohol producido a partir de esta etapa se usa para la formación del licor de cocción en la etapa de cocción del proceso. La mayoría del alcohol producido es en exceso y se purifica para un producto de calidad comercializable en la etapa de secado de etanol del producto. En una realización preferida, la solución de los fondos de la columna de destilación y los condensados del evaporador se utilizan para lavar la celulosa en la etapa de lavado del proceso para minimizar las descargas de efluente.

La etapa de secado del producto de alcohol alifático, elemento 6 en la Figura 2, es para la eliminación del agua del azeótropo de alcohol alifático-agua. Después de la destilación del alcohol alifático, el agua restante se elimina por cal anhidra, donde el vapor de alcohol alifático del producto se libera a través de una columna de absorción vertical que contiene cal anhidra. La cal hidratada se retira del fondo de la columna de una manera discontinua o continua, como un subproducto y se puede reutilizar para desplazar la cal fresca en el proceso de preparación de materia prima posterior asociado. En una realización preferida, la cal hidratada se utilizará para la precipitación en la etapa de separación de lignina, elemento 4 en la Figura 2. El alcohol alifático del producto se purifica en alcohol de calidad combustible usando tamices moleculares.

La etapa de eliminación de productos secundarios del proceso, elemento 7 en la Figura 2, utiliza técnicas de fraccionamiento o separación para eliminar los productos secundarios del hidrolizado que son de valor económico o se acumulan para inhibir el rendimiento y la calidad de los productos de alcohol o de pulpa. Estos productos secundarios se aíslan por el procesamiento de la purga de la etapa de reacción final y el condensado de la etapa de evaporación. Los productos secundarios incluyen furfural, metanol y ácido acético.

En el presente documento, se divulga un sistema para eliminar el alcohol alifático de una corriente y concentrar la corriente resultante que comprende un sistema integrado de extractor y evaporador de alcohol, como se ilustra en el diagrama de flujo proporcionado en la Figura 3, donde se elimina el alcohol alifático por extracción por vapor, la corriente resultante del producto del extractor se concentra evaporando el agua de la corriente, el vapor evaporado

se comprime usando compresión por vapor y se reutiliza para proporcionar energía térmica tanto para el extractor como para el evaporador.

En la Figura 3 los siguientes números de referencia se refieren a los elementos indicados:

5	Nº. Ref.	Elementos
	301.	Suministro del extractor.
	302.	Suministro del extractor precalentado.
10	303.	Fondos de la columna del extractor.
	304.	Fondos de la columna del extractor enfriados.
	305.	Parte superior de la columna del extractor.
	306.	Condensado incrustado.
	307.	Suministro de corriente del recalentador.
15	308.	Suministro del recalentador a la columna del extractor, o de vapor directo.
	309.	Compresor del vapor del evaporador a la columna del extractor.
	310.	Compresor del vapor del evaporador al vapor del evaporador.
	311.	Suministro de vapor del evaporador.
	312.	Alcohol alifático.
20	313.	Condensado del evaporador; hasta 4 corrientes del condensado para niveles variables de contaminación.
	314.	Corriente orgánica concentrada.
	A.	Columna del extractor.
	B.	Evaporador.
25	C1.	Compresor por vapor de la columna del extractor.
	C2.	Compresor por vapor del evaporador.
	D.	recalentador.
	E.	Intercambiador de calor de suministro del extractor.

30 El suministro del extractor (301) es cualquier corriente que contiene alcohol alifático para la cual se desea eliminar y capturar el alcohol alifático y concentrar la corriente orgánica restante para el procesamiento adicional. Puede ser el hidrolizado débil de la etapa de lavado del proceso de la presente invención; en una aplicación de digestor continuo este hidrolizado débil se combinará con el hidrolizado extraído del tanque de expansión externo para formar el suministro del extractor. Como alternativa, puede ser el suministro a la columna de cerveza en una planta de etanol de maíz.

35 El suministro del extractor se diluye con una concentración entre 0,5 y 50 % en componentes distintos del agua en peso, por ejemplo, 0,5 %, 1 %, 2 %, 3%, 4%, 5%, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %, 10 %, 11 %, 12 %, 13 %, 14%, 15 %, 16 %, 17 %, 18 %, 19 %, 20 %, 21 %, 22 %, 23 %, 24 %, 25 %, 30 %, 35 %, 40 %, 45 % y 50 % de los cuales el alcohol alifático está presente en una concentración entre 0,1 % y 25 % por ejemplo 0,1 %, 0,5 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %, 10 %, 11 %, 12 %, 13 %, 14 %, 15 %, 16 %, 17 %, 18 %, 19 %, 20 %, 21 %, 22 %, 23 %, 24 % y 25 %.

45 El suministro del extractor se precalienta primero con los fondos de la columna del extractor (303) en el intercambiador de calor del suministro del extractor (E) y después se dirige a la columna del extractor (A). La columna del extractor (A) se puede accionar con un recalentador (0) o por inyección de vapor directa. La parte superior de la columna del extractor (305) se dirige al evaporador (B) que también actúa como un condensador por reflujo donde se condensa la parte superior de la columna del extractor. Los fondos de la columna del extractor (304), después de enfriarse por intercambio de calor con el suministro del extractor, se dirigen al evaporador (8), donde se evaporan. El vapor evaporado resultante se elimina del evaporador y se separa en dos corrientes de vapor (309) y (310); una (309) se comprime en el compresor por vapor de la columna del extractor (C1) y se dirige al recalentador del extractor para proporcionar la energía térmica requerida para la columna del extractor, mientras que la otra (310) se comprime en el compresor por vapor del evaporador (C2) y se dirige al evaporador para proporcionar el suministro de vapor requerido.

55 Se segregan de una a cuatro corrientes de condensado diferentes para tener diferentes concentraciones de compuestos orgánicos en diferentes corrientes, y se eliminan del evaporador (313). Una de estas corrientes, normalmente la más limpia (es decir, aquella que tiene la mayor concentración de agua), se puede utilizar en la etapa de lavado del proceso, o en otra etapa en el proceso donde se requiere una corriente de condensado limpia. Las otras corrientes de condensado son más ricas en compuestos orgánicos, por ejemplo, ácido acético, metanol, furfural, ácidos aldónicos y otros, y se dirigen a la etapa de fraccionamiento. El condensado incrustado (306) del recalentador también se puede dirigir a la etapa de fraccionamiento del proceso.

65 Las condiciones de operación de la columna del extractor son tales que el calor expulsado del evaporador tiene una temperatura lo bastante alta para accionar la evaporación. La innovación se basa en la integración y el orden de las operaciones donde en primer lugar se elimina el alcohol alifático y en segundo lugar se concentra la corriente

resultante, mientras que ambas operaciones se accionan por el vapor producido de la compresión del vapor evaporado en las dos presiones de operación diferentes.

5 Como tal, el extractor debe ser operado a presión más alta que el evaporador y específicamente a presiones entre 0,34 y 12 atmósferas, por ejemplo, a 0,34, 0,40, 0,48, 0,54, 0,61, 0,68, 0,75, 0,82, 0,88, 0,95, 1,02, 1,09, 1,16, 1,22, 1,29, 1,36, 1,43, 1,50, 1,57, 1,63, 1,70, 1,77, 1,84, 1,91, 1,97, 2,04, 2,11, 2,18, 2,25, 2,31, 2,38, 2,45, 2,52, 2,59, 2,65, 2,72, 2,79, 2,86, 2,93, 2,99, 3,06, 3,13, 3,20, 3,27, 3,33, 3,40, 3,47, 3,54, 3,61, 3,67, 3,74, 3,81, 3,88, 3,95, 4,01, 4,08, 4,15, 4,22, 4,29, 4,35, 4,42, 4,49, 4,56, 4,63, 4,70, 4,76, 5,10, 5,44, 5,78, 6,12, 6,46, 6,80, 7,14, 7,49, 7,83, 8,17, 8,51, 8,85, 9,19, 9,53, 9,87, 10,21, 10,55, 10,89, 11,23, 11,57, 11,91 atmósferas mientras que el
 10 evaporador opera entre -1,00 a 16,80 atmósferas, por ejemplo, -1,00, -0,95, -0,92, -0,88, -0,85, -0,82, -0,78, -0,75, -0,71, -0,68, -0,65, -0,61, -0,58, -0,54, -0,51, -0,48, -0,44, -0,41, -0,37, -0,34, -0,31, -0,27, -0,24, -0,20, -0,17, -0,14, -0,10, -0,07, -0,03, 0, 0,03, 0,07, 0,10, 0,14, 0,17, 0,20, 0,24, 0,27, 0,31, 0,34, 0,37, 0,41, 0,44, 0,48, 0,51, 0,54, 0,58, 0,61, 0,65, 0,68, 0,71, 0,75, 0,78, 0,82, 0,85, 0,88, 0,92, 0,95, 0,99, 1,02, 1,05, 1,09, 1,12, 1,16, 1,19, 1,22, 1,26, 1,29, 1,33, 1,36, 1,39, 1,43, 1,46, 1,50, 1,57, 1,63, 1,70, 1,77, 1,84, 1,91, 1,97, 2,04, 2,11, 2,18, 2,25, 2,31, 2,38, 2,45, 2,52, 2,59, 2,65, 2,72, 2,79, 2,86, 2,93, 2,99, 3,06, 3,13, 3,20, 3,27, 3,33, 3,40, 3,47, 3,54, 3,61, 3,67, 3,74, 3,81, 3,88, 3,95, 4,01, 4,08, 4,15, 4,22, 4,29, 4,35, 4,42, 4,49, 4,56, 4,63, 4,70, 4,76, 5,10, 5,44, 5,78, 6,12, 6,46, y
 15 6,80 atmósferas.

20 La energía eléctrica se utiliza para accionar los compresores de vapor (C1) y (C2) para comprimir el vapor del evaporador en las condiciones necesarias para operar la columna del extractor y el evaporador. Dependiendo de la temperatura del suministro del extractor y las presiones de operación del extractor y del evaporador, las operaciones pueden tener una insuficiencia o un exceso de calor. En el último caso, se requiere un suministro de vapor vivo producido en una caldera fuera del proceso descrito en el presente documento, para suplementar las corrientes de vapor del evaporador comprimido. Se puede incluir un recalentador para producir vapor limpio a baja presión, es
 25 decir, menos de 4,42 atmósferas, a partir de la condensación de la fracción de la parte superior de la columna del extractor. El vapor limpio se comprime después para activar el evaporador. En este caso, el condensado del recalentador se combinará con cualquiera de los condensados del evaporador para la etapa de fraccionamiento del proceso o se dirigirá a la etapa de fraccionamiento del proceso él mismo.

30 Los tubos del evaporador (el espacio en el evaporador donde se libera el vapor) se pueden separar en dos o más espacios, de manera que las corrientes de vapor evaporado se pueden segregar y la concentración de los compuestos orgánicos en cada corriente de vapor liberada puede variar. En este caso, una selección del vapor más contaminado se puede dirigir preferentemente al recalentador del extractor.

35 Ejemplo 1

Un ejemplo representativo de un calor de diseño y equilibrio de material del sistema de extractor y evaporador de alcohol se da en la siguiente tabla:

Ejemplo 2

El ejemplo siguiente ilustra un proceso para producir etanol a partir de hemicelulosas: - Virutas de madera de especies mixtas de pino del Norte, conteniendo 42,68 % de humedad, se cocieron durante 180 minutos a 157 °C en un reactor Parr de 1 litro. El licor de cocción ajustado a la humedad consistió en 3 % de SO₂, 48,5 % de etanol y 48,5 % de agua en peso en 6 partes del licor total a 1 parte de madera seca. La celulosa se eliminó representando el 37,1 % de la masa de madera original.

Los azúcares del monómero representaron el 61 % de todos los azúcares en el hidrolizado como se determinó sometiendo a autoclave el hidrolizado con 4 % de H₂SO₄ en 121 °C durante 60 minutos, lo que convirtió los azúcares restantes en sus monómeros correspondientes.

La mitad del hidrolizado se procesó sin la etapa de reacción final. Se añadió óxido de calcio hasta alcanzar un pH de 11 en el hidrolizado y el precipitado que contenía lignosulfonatos de calcio se eliminó por filtración. El etanol de la cocción se eliminó por destilación hasta que el punto de ebullición alcanzó 100,5 °C y una densidad de 0,995 g/ml. El contenido de furfural se determinó en 0,29 g/l en el hidrolizado sin tratar después de la etapa de eliminación y de evaporación de la lignina.

La segunda mitad del hidrolizado se sometió a la etapa de reacción final inyectando 3 % en peso de dióxido de azufre y calentando durante 30 minutos a 140 °C. Se añadió óxido de calcio hasta alcanzar un pH de 11 en el hidrolizado y el precipitado que contenía lignosulfonatos de calcio se eliminó por filtración. El etanol de la cocción se eliminó por destilación hasta que el punto de ebullición alcanzó 100,5 °C y una densidad de 0,995 g/ml. El contenido de furfural se determinó en 0,06 g/l en el hidrolizado después de la etapa de procesamiento final.

El hidrolizado sin tratar, es decir, que no se sometió a la etapa de reacción final y el hidrolizado tratado, es decir, que se sometió a la etapa de reacción final, se prepararon ambos para la fermentación mediante neutralización con ácido acético, añadiendo citrato de sodio y caldo nutritivo comercial. La composición de azúcar inicial y la composición de hidrolizado posterior se determinaron en HPLC.

La fermentación de ambos hidrolizados se realizó en un entorno de laboratorio usando levadura *saccharomyces cerevisiae* durante al menos 72 horas a 35 °C.

El rendimiento de etanol del hidrolizado sin tratar correspondió solo al 18,6 % del rendimiento estequiométrico de los azúcares del oligómero original y de los azúcares del monómero presentes en el hidrolizado.

Tabla 1. Concentración de azúcar del monómero del hidrolizado y concentración de etanol del producto como una función del tiempo de fermentación para el hidrolizado sin tratar.

	Glucosa	Xilosa	Galactosa	Arabinosa	Manosa	Azúcares Totales	Etanol
Tiempo de Fermentación (horas)	Conc. (g/l)	Conc. (g/l)					
0	9,33	11,83	5,30	1,94	12,05	40,45	0,00
24	7,55	13,91	6,17	1,69	13,22	42,54	3,76
48	5,85	14,79	6,71	1,84	13,48	42,67	5,57
72	4,41	14,74	6,68	1,74	12,72	40,29	6,30

El rendimiento de etanol del hidrolizado tratado en la etapa de procesamiento final correspondió al 46,5 % de rendimiento estequiométrico de los azúcares del monómero y oligómero originales en el hidrolizado o 2,5 veces mayor que la cantidad del hidrolizado sin tratar.

Tabla 2. Concentración de azúcar del monómero del hidrolizado y concentración del etanol del producto como una función del tiempo de fermentación para el hidrolizado tratado en la etapa de reacción final.

	Glucosa	Xilosa	Galactosa	Arabinosa	Manosa	Azúcares Totales	Etanol
Tiempo de Fermentación (horas)	Conc. (g/l)	Conc. (g/l)					
0	8,85	10,34	4,63	1,77	10,99	36,58	0,00
24	4,31	9,23	4,13	1,19	8,81	27,67	3,53
48	0,99	9,79	4,47	1,22	7,24	23,71	7,05
72	0,00	6,76	3,22	1,89	3,05	14,22	14,21

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para fraccionar material lignocelulósico en componentes químicamente reactivos comprendiendo: un tratamiento por etapas del material lignocelulósico con una solución de alcohol alifático, agua y 10-20 % en peso de dióxido de azufre con separación intermedia de celulosa y fracciones de hemicelulosas-lignina que después se tratan cada una adicionalmente, donde dicho proceso comprende además una etapa de separación de lignina y una etapa en la que las hemicelulosas se convierten en azúcares fermentables.
- 10 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha solución de alcohol alifático, agua y dióxido de azufre contiene 40 % a 60 % de agua.
- 15 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que una concentración diferente de dicha solución de alcohol alifático, agua y dióxido de azufre se usa en una primera etapa de tratamiento de dicho material lignocelulósico que la que se usa en una o más etapas posteriores de tratamiento con eliminación intermedia y conservación de celulosa.
- 20 4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se usa una solución de dióxido de azufre, ácido sulfuroso o ácido sulfúrico del 0,5 % al 20 % en una o más etapas posteriores de tratamiento con eliminación y conservación intermedias de la celulosa.
- 25 5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho proceso va seguido por extracción por vapor y/o evaporación de hidrolizado para eliminar y recuperar el dióxido de azufre y el alcohol alifático y para eliminar los inhibidores de la fermentación.
- 30 6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la celulosa se trata adicionalmente con una solución acuosa de alcohol alifático en presencia de ácido para esterificarla y convertirla en una materia prima química reactiva.
- 35 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la celulosa esterificada se fermenta a alcohol alifático.
- 40 8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho proceso se lleva a cabo a temperaturas entre 65°C y 200°C.
- 45 9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho proceso se lleva a cabo durante un periodo de tiempo entre 15 minutos y 720 minutos.
- 50 10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho proceso resulta en la producción de azúcares fermentables a partir de las hemicelulosas de dicho material lignocelulósico.
- 55 11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el alcohol alifático se produce a partir de la fermentación y destilación de los azúcares fermentables hidrolizados producidos en dicho proceso y que después se reutiliza en dicho proceso.
- 60 12. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la lignina se sulfona y se vuelve soluble en soluciones acuosas.
- 65 13. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la concentración de dióxido de azufre y alcohol alifático en la solución y el tiempo de cocción varían para controlar el rendimiento de hemicelulosas con respecto a las celulosas y con respecto a los azúcares fermentables.
14. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que se libera un exceso de dióxido de azufre de dicho tratamiento adicional de cada fracción y se usa para la formación para la cocción de productos químicos.
15. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 comprendiendo las etapas de:
- a) Cocción en condiciones ácidas para producir hemicelulosas hidrolizadas, celulosa, lignina reactiva y lignina sulfonada;
 - b) Lavado para separar la lignina y las hemicelulosas de la celulosa en varias etapas para recuperar más del 95 % del alcohol alifático mezclado con la celulosa;
 - c) Desviar la celulosa para la fabricación de papel o tratamiento de celulosa con una solución acuosa de alcohol alifático en presencia de ácido para esterificar la celulosa, volviéndola reactiva y de esta manera una materia prima química adecuada;
 - d) Tratamiento de hidrolizado de post lavado con dióxido de azufre y calor para maximizar el rendimiento de azúcares fermentables y para eliminar y/o neutralizar los inhibidores de la fermentación;

- 5 e) Evaporación para eliminar y recuperar los productos químicos de la cocción, eliminar los productos secundarios, precipitar la lignina nativa reactiva y concentrar un producto de lignosulfonatos y/o de azúcares fermentables;
- 5 f) Separación de lignina para eliminar la lignina nativa reactiva y los lignosulfonatos reactivos de los azúcares fermentables;
- g) Fermentación y destilación para producir y concentrar alcoholes alifáticos o ácidos orgánicos;
- h) Secado de los alcoholes alifáticos concentrados o ácidos orgánicos con cal anhidra y reutilización del subproducto de cal hidratada resultante para la separación de lignina; y
- 10 i) Fraccionamiento y/o separación para eliminar y recuperar los productos secundarios.
- 15 16. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende además la etapa de fraccionamiento y/o separación para eliminar y recuperar los productos secundarios, la etapa de separación de lignina y/o lignosulfonatos, la separación de lignina soluble en alcohol alifático por evaporación de dicho alcohol alifático y eliminación posterior del precipitado de lignina nativa reactiva, la precipitación selectiva de lignosulfonatos reactivos usando la cal en exceso en presencia de alcohol alifático, la combustión de la torta de filtrado de lignosulfonatos en una caldera de lecho fluidizado o gasificador, y reacción del azufre liberado con cal en exceso en dicha torta de filtrado para formar yeso, y/o la etapa de fermentación y destilación.
- 20 17. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que los lignosulfonatos se precipitan usando cal hidratada producida a partir de la reacción de cal anhidra y alcohol alifático del producto.
- 25 18. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que las corrientes de vapor evaporado se segregan para tener diferentes concentraciones de compuestos orgánicos en corrientes diferentes, o en el que las corrientes de condensado del evaporador se segregan para tener diferentes concentraciones de compuestos orgánicos en corrientes diferentes.

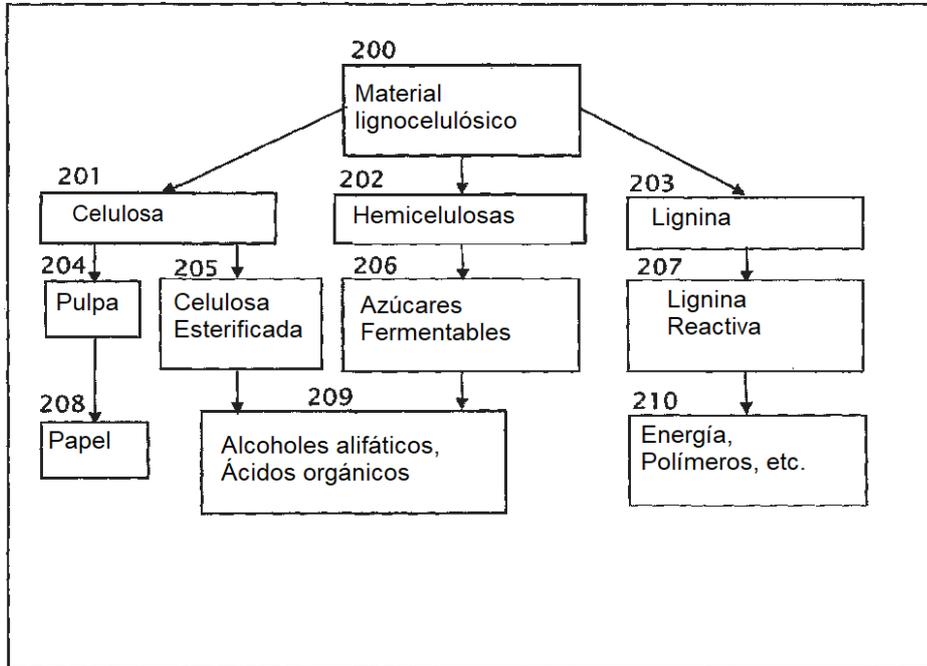


Figura 1. Productos del fraccionamiento de material lignocelulósico.

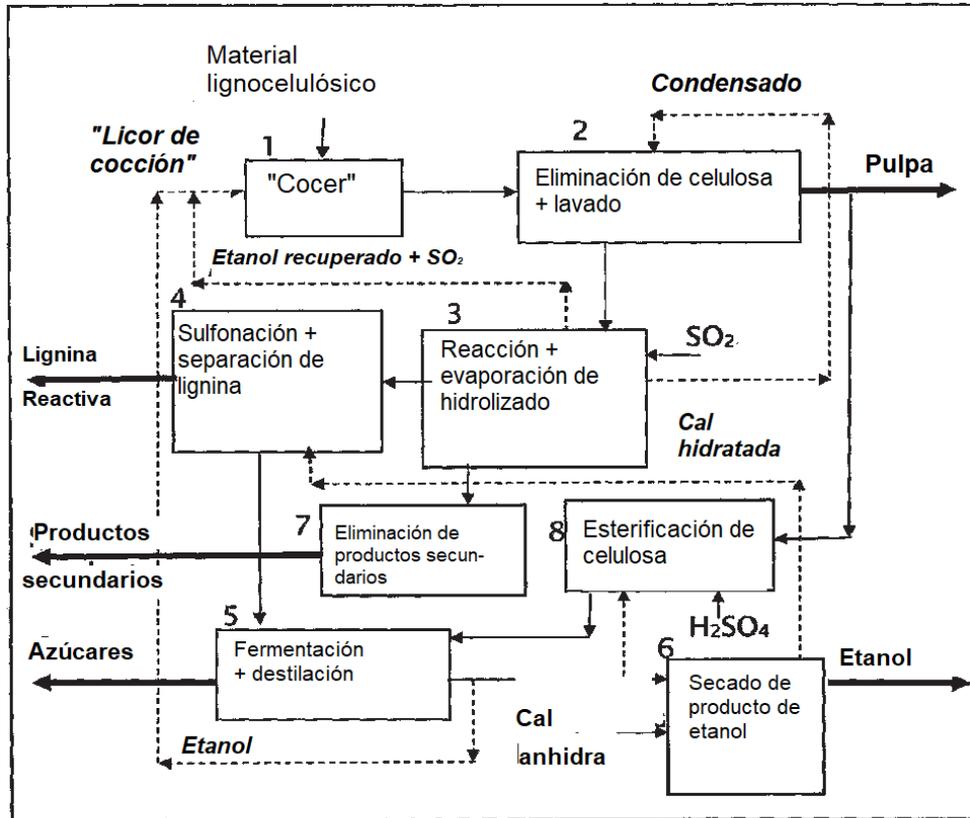


Figura 2. Un ejemplo de diagrama de flujo del proceso de la invención. Las etapas del proceso pueden estar en otras secuencias. Los productos se muestran en negrita y las materias primas se muestran en letra normal. Las corrientes recicladas / productos químicos recuperados se indican en líneas discontinuas con descripciones en cursiva.

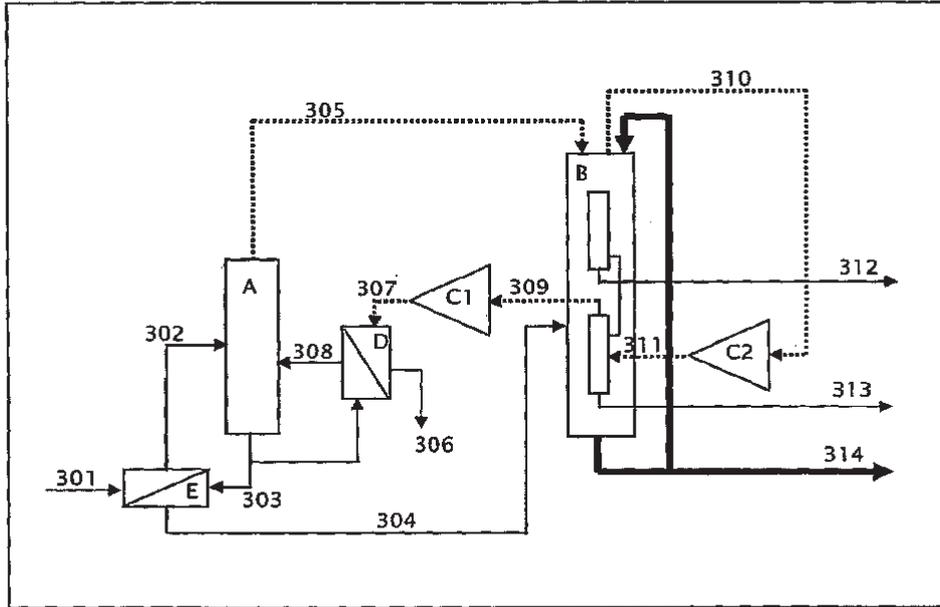


Figura 3. Un ejemplo de diagrama de flujo del sistema integrado de extractor y evaporador de alcohol de la invención