

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 048**

51 Int. Cl.:

**C08B 37/00** (2006.01)

**C08H 8/00** (2010.01)

**D21C 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2009 PCT/GB2009/002731**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2010 WO10058185**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2009 E 09795511 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2358759**

54 Título: **Procesamiento de biomasa**

30 Prioridad:

**24.11.2008 GB 0821419**

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

**18.04.2018**

73 Titular/es:

**BIO-SEP LIMITED (100.0%)  
Clapton Revel, Wooburn Moor  
High Wycombe, Buckinghamshire HP10 0NH, GB**

72 Inventor/es:

**BROOKS, STEPHEN**

74 Agente/Representante:

**DURÁN BENEJAM, María Del Carmen**

ES 2 664 048 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

Procesamiento de biomasa

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un nuevo proceso para el tratamiento de materiales de biomasa. En particular, el proceso proporciona un método de separación de material de biomasa en sus principales partes constituyentes.

10 **Antecedentes de la invención**

La mayoría de los materiales de biomasa vegetales, como la madera, se denominan materiales lignocelulósicos y comprenden tres componentes principales, concretamente, celulosa, hemicelulosa y lignina.

15 Celulosa: es un polisacárido que consiste en una cadena lineal de unidades de D-glucosa  $\beta$ -unidas (1 $\rightarrow$ 4) y normalmente comprende de 7.000 a 15.000 moléculas de glucosa.

Hemicelulosa: es un polisacárido relacionado con la celulosa pero que deriva de varios azúcares incluyendo glucosa, xilosa, manosa, galactosa, ramnosa y arabinosa y consiste en cadenas más cortas de en torno a 200 unidades de azúcar.

20 Lignina: es una macromolécula reticulada con masas moleculares por encima de 10.000 y es relativamente hidrófoba y aromática por naturaleza. La lignina es rica en fenilpropanoides, como alcohol *p*-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico.

25 La lignina se considera una fuente deseable de sustancias químicas de base como sustituto de los petroquímicos. Naturalmente, es deseable que cualquier proceso para la separación de lignina de un material de biomasa tenga el mínimo impacto medioambiental y que, por tanto, utilice tecnología "verde", consuma poca energía y produzca pocos residuos.

30 Se han investigado diversos procesos; por ejemplo, se han empleado varios tipos de sustancias químicas inorgánicas en agua para modificar la lignina para hacerla soluble en agua. Sin embargo, dichos procesos presentan problemas en la recuperación o destrucción de sustancias químicas orgánicas.

35 Otros procesos conocidos emplean disolventes orgánicos para disolver la lignina desde el material lignocelulósico. Dichos procesos pueden resultar caros y la recuperación o eliminación de los disolventes orgánicos hacen que los procesos no sean convenientes.

40 Otros procesos emplean combinaciones de ácidos y alcoholes en un entorno acuoso. Sin embargo, la presencia de un exceso de agua puede resultar nociva para el proceso y el uso de altas concentraciones de ácido requiere sistemas de recuperación costosos.

45 Ha habido varias tentativas para proporcionar procesos adecuados para la separación de lignina desde materiales lignocelulósicos.

Se han descrito numerosos procesos históricos, como por ejemplo, en la década de 1930, que comprenden el tratamiento de un material lignocelulósico con diversos disolventes orgánicos acuosos. Sin embargo, dichos métodos, por lo general, han resultado ineficaces y/o inadecuados por las dificultades encontradas para separar disolventes, como por ejemplo etanol del agua.

50 Más recientemente, en la patente estadounidense No. 3.032.207, se ha descrito un proceso en el que, antes de la cocción, se impregnan fragmentos de material lignocelulósico en bruto con una solución de un reactivo que solubiliza la lignina en un disolvente orgánico con un punto de ebullición más alto que la temperatura de cocción. A continuación, se sumerge el material impregnado en un líquido que es inmiscible con el disolvente de la solución.

55 En la patente estadounidense No. 4.502.105, se describe un proceso que implica un pre-tratamiento químico con una mezcla de agua y alcoholes inferiores o acetona, tras lo cual se separa el residuo y después se trata con una mezcla de disolventes similar a temperatura elevada. Sin embargo, no se pueden separar fácilmente las mezclas de alcohol acuoso o acetona acuosa en dos fases. Asimismo, la separación de la lignina de los azúcares disueltos requeriría otro procesamiento, por ejemplo un extenso lavado.

60 La patente estadounidense No. 4.594.130 describe un proceso de cocción, en ausencia de oxígeno, a temperaturas elevadas, con una mezcla neutra o ácida de alcohol y agua que contiene una sal de magnesio, calcio o bario como catalizador. El catalizador sirve para favorecer la retención de la hemicelulosa en la torta celulósica.

65 La solicitud de patente europea 86305698 describe un proceso para digerir material lignocelulósico con un éster, un disolvente de lignina orgánico y agua. El disolvente de lignina es un ácido orgánico o un alcohol o mezclas de los mismos y es miscible tanto en el éster como en agua. El enfriamiento del licor tiene como resultado aparentemente

cierta separación de fases, pero se necesita también centrifugado.

Muy recientemente, en la patente estadounidense No. 5.730.837 se describe el uso de ácido sulfúrico en agua al 24 %, metil isobutil cetona al 44 % y etanol al 32 % en la separación de biomasa a 140 °C, con el resultado de un rendimiento del 18 % de lignina sobre la base de la madera cargada.

### Sumario de la invención

Los autores de la invención han observado que el uso de sonicación proporciona un proceso limpio, energéticamente eficiente y a baja temperatura, para la separación de material de biomasa en sus componentes celulosa, hemicelulosa y lignina.

Generalmente, en el proceso desarrollado por los autores de la invención, se extrae la lignina presente en la biomasa, p.ej., madera, en la fase acuosa, el material hemicelulósico y los azúcares disueltos permanecen en la fase orgánica y la celulosa permanece como pulpa en los restos sólidos de la biomasa, es decir, madera.

Por lo tanto, de acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un método de procesamiento de biomasa que comprende el pretratamiento de material de biomasa en un sistema de disolventes acuosos, en el que se digieren y se someten a ondas ultrasónicas una suspensión espesa de biomasa, agua, un disolvente miscible en agua y un disolvente inmisible en agua, y que incluye un ácido orgánico, y la separación de la biomasa en sus constituyentes de lignina, hemicelulosa y celulosa.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se digieren una mezcla de biomasa, p.ej. madera, un disolvente miscible en agua y un disolvente inmisible en agua, a diferentes acideces y se someten a sonicación, por separado, de forma simultánea o secuencia, p.ej., ultrasonido, para romper la biomasa en celulosa, hemicelulosa y lignina.

Opcionalmente, tras la digestión, se pueden añadir más agua para favorecer la separación en las fases orgánica y acuosa.

El uso de la ultrasonificación es especialmente ventajoso, entre otras cosas, en la hidrólisis de las hemicelulosas presentes en la biomasa. Por tanto, generalmente, se extrae la lignina presente en la biomasa en la fase orgánica, el material hemicelulósico y los azúcares disueltos se extraen en la fase acuosa y la celulosa permanece en el residuo de biomasa.

El método de la invención comprende la digestión de un material lignocelulósico en un medio acuoso ácido. Si bien es posible utilizar diversos ácidos, en uno de los aspectos de la invención es deseable que el ácido tenga un pH lo más alto posible. Las personas expertas en la materia entenderán que pueden utilizarse ácidos convencionalmente conocidos, como por ejemplo un ácido mineral, como ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido nítrico. En este aspecto de la invención, puede ser preferente ácido sulfúrico.

Alternativamente, en otro aspecto de la invención, un ácido preferente puede ser un ácido orgánico, como ácido carboxílico alifático, un ácido dicarboxílico alifático, un ácido amino carboxílico o un ácido amino dicarboxílico. Cuando se utiliza un ácido orgánico en el proceso de la invención, por lo general puede tener un pKa inferior a 5, p.ej., de 2 a 5. En el caso de un ácido dicarboxílico y especialmente un ácido amino dicarboxílico, en el que las fracciones de ácido carboxílico dentro de la molécula pueden tener diferentes valores pKa, al menos una de las fracciones de ácido carboxílico deberá tener un pKa de menos de 5 deseablemente. Por lo tanto, por ejemplo, un ácido carboxílico alifático o un ácido dicarboxílico alifático pueden contener de 1 a 6 átomos de carbono en la molécula, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono.

Entre los ejemplos de ácidos carboxílicos orgánicos se incluyen, sin limitarse a ellos, ácido acético y ácido fórmico. Dichos ácidos se reconocen por ser ácidos débiles. Alternativamente, el ácido puede ser un ácido dicarboxílico. Como otra alternativa, el ácido carboxílico puede ser un ácido zwitteriónico, como ácido amino carboxílico, por ejemplo, ácido glutámico. Las personas expertas en la materia entenderán que la concentración del ácido puede variar y que es posible utilizar mezclas de los ácidos mencionados.

Tal como se ha descrito, en el presente documento, el uso de ultrasonificación es beneficioso para la hidrólisis de las hemicelulosas presentes en la biomasa. Por tanto, puede emplearse ultrasonificación como pretratamiento antes de la aplicación de otros procesos al material de biomasa, tal como se describe en el presente documento. Sin embargo, los autores de la invención han observado de manera sorprendente que la ultrasonificación es beneficiosa para la hidrólisis de hemicelulosas en monosacáridos, las aldopentosas, como ribosa, arabinosa, xilosa y lixosa. Las personas expertas en la materia entenderán perfectamente que dichos monosacáridos son beneficiosos de por sí o en la generación de productos de fermentación, etc. Por lo tanto, de acuerdo con otro aspecto más de la invención, se proporciona un método de hidrólisis de hemicelulosas que comprende la digestión de un material de hemicelulosa en un sistema de disolventes acuosos sometido a ondas ultrasónicas, p.ej., ultrasonido, y la separación de los productos de hidrólisis deseados, p.ej., monosacáridos, tal como se ha descrito en el presente documento. Debe

entenderse que el material de hemicelulosa puede ser una mezcla de materiales de hemicelulosas y puede comprender la hemicelulosa separada de un material de biomasa en volumen o puede comprender el propio material de biomasa.

5 Tal como se ha descrito en el presente documento, un elemento esencial de la presente invención es el uso de sonicación como fuente de energía, p.ej., el uso de ultrasonido. Si bien el ultrasonido como fuente de energía puede oscilar entre 2 y 10 MHz, para los fines de la presente invención, el ultrasonido utilizado puede tener generalmente una frecuencia dentro del intervalo de 10 a 250 kHz, alternativamente, entre 20 y 100 kHz.

10 Se somete el licor o suspensión espesa del proceso en proximidad operativa a una sonda ultrasónica, si se utiliza, o a un transductor de energía ultrasónica, como por ejemplo, un conjunto transductor de energía de ultrasonido con envoltura, cuando se emplea dicha configuración. Un ejemplo adecuado de dicho dispositivo, conocido en la industria y distribuido en el comercio como Prosonitron™ está documentado en la patente internacional WO 00/35579. La energía ultrasónica puede aplicarse de manera continua o discontinua, por ejemplo por aplicación  
15 pulsada. Puede utilizarse cualquier fuente de irradiación ultrasónica adecuada. Por ejemplo, puede insertarse una sonda ultrasónica en un tanque de mezclado, como pueda ser una célula ultrasónica de flujo continuo, puede estar contenido un emisor ultrasónico dentro del tanque de mezclado o se puede alojar el tanque de mezclado en un baño ultrasónico o puede tener un transductor de ultrasonido fijado en las paredes externas del tanque de mezclado. La amplitud y la frecuencia de las ondas de ultrasonido afectan a la velocidad de nucleación y el crecimiento de cristal. La frecuencia de las ondas de ultrasonido puede ser por ejemplo entre 16 kHz y 1 MHz, preferentemente entre 10 y 20  
20 500 kHz, más preferentemente entre 10 y 100 kHz, como por ejemplo a 10, 20, 40, 60, 80 o 100 kHz o cualquier frecuencia comprendida entremedias, como 30 kHz o 50 kHz.

La irradiación ultrasónica se emplea a una amplitud o densidad de potencia que sea apropiada para la producción de material para la aplicación pre-determinada. Para sistemas de sonda de laboratorio con un frontal de emisión, por ejemplo, de 80 cm<sup>2</sup>, la amplitud seleccionada puede estar comprendida entre aproximadamente y 1 y 30 μm, normalmente entre 3 y 20 μm, preferentemente, entre 5 y 10 μm, por ejemplo, 6 μm. Las sondas que tienen un área de la superficie frontal de la sonda de 8 cm<sup>2</sup> y que necesitan una potencia de 5-80 W, proporcionan una densidad de potencia de aproximadamente 0,6 – 12,5 W/cm<sup>2</sup> utilizando una amplitud de 2-15 μm. En los sistemas más grandes, preferentemente los que son el objeto de la patente internacional WO 03/101577, que comprenden transductores unidos a la célula de flujo, por ejemplo una célula de flujo de 6 litros, la densidad de potencia para los transductores empleados puede ser de 10 a 100 W/l, preferentemente de 30 a 80 W/l, y más preferentemente de 50 a 75 W/l, por ejemplo 60 W/l o 70 W/l. La presente invención es particularmente adecuada para la producción a escala industrial.

35 El tiempo de residencia de los componentes mixtos en la célula de flujo ultrasónica puede ser preferentemente más de 0,1 ms, más preferentemente más de 2 ms, más preferentemente más de 1 minuto, por ejemplo, entre 1 segundo y 24 horas, más preferentemente entre 1 minuto y 6 horas, más preferentemente entre 5 minutos y 1 hora.

La fuente de ultrasonido puede variar dependiendo, entre otras cosas, de la naturaleza de la biomasa, si bien los autores de la invención han observado que es deseable una fuente de ultrasonido con una potencia de 50 a 400 W, p.ej., de 100 a 300 W o de 150 a 250 W, p.ej., 200 W.

45 No se comprende bien mecanismo a través del cual el ultrasonido mejora la separación de lignina desde el material lignocelulósico, si bien puede deberse a la capacidad del ultrasonido de causar una cavitación que provoca extremos locales de temperatura y presión en un líquido, en el que tiene lugar la reacción y/o rompe los sólidos y elimina las capas de pasivación de un material inerte para dar un área superficial mayor para que se produzca en ella la reacción. La sonicación reduce la cantidad de pulpa insoluble y aumenta el rendimiento de la lignina soluble orgánica.

50 En un aspecto más de la invención, es posible mejorar el proceso por ejemplo desparafinado del material de lignocelulosa antes de la reacción. Si bien es posible utilizar agentes de desparafinado convencionales, el desparafinado puede ser microbiológico, p.ej., mediante el uso de organismos fúngicos, o químico, p.ej., mediante el uso de uno o más disolventes orgánicos. Aunque se entenderá que es posible utilizar disolventes de desparafinado conocidos convencionalmente, como tolueno, entra dentro del alcance de la presente invención el uso de disolventes más respetuosos para el medioambiente.

Asimismo, es posible hacer más eficiente el proceso de digestión a través del tratamiento preliminar de la lignina con hongos. Esto permite una disminución del grado de polimerización de lignina y, por tanto, facilita la etapa más lenta de la reacción de digestión. El pre-tratamiento del material de biomasa antes del posterior procesamiento puede ser ventajoso también, entre otras cosas, porque puede mejorarse la pureza de los productos resultantes. Asimismo, ya que cualquier biomasa no contendrá solamente lignina, celulosa y hemicelulosa, sino también proteínas, ceras, aceites esenciales, compuestos inorgánicos, etc., se puede reducir la influencia de cualquier subproducto en posteriores procesos.

65 Por otra parte, la velocidad de reacción puede ser más rápida en un régimen de flujo, en comparación por ejemplo con un tanque en agitación.

5 El proceso de reacción puede incluir una fuente de energía adicional, es decir, además de sonicación. Es posible utilizar diversas fuentes de energía adicionales, como energía térmica. Sin embargo, una particular ventaja de la presente invención es que el proceso de separación se puede llevar a cabo a una baja temperatura, es decir, una baja temperatura en comparación con los procesos de la técnica anterior. Por lo tanto, por ejemplo, el proceso de la técnica anterior descrito en la patente estadounidense No. 5.730.837 se lleva a cabo a una temperatura de 140 °C y hasta 220 °C, mientras que, en cambio, el proceso de la presente puede llevarse a cabo a una temperatura de aproximadamente 40 °C, por ejemplo entre 30 y 60 °C. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, una fuente de energía adicional que se puede utilizar puede ser energía de microondas. Si bien se conoce el uso de energía de microondas en el tratamiento de materiales de biomasa, el uso de microondas en asociación con sonicación es nuevo en sí y se considera dentro del alcance de la presente invención.

10 El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo deseablemente a una presión atmosférica, sin embargo, entra dentro del alcance de la presente invención llevar a cabo la reacción a una temperatura elevada.

15 Si bien se pueden utilizar diversos disolventes orgánicos inmiscibles en agua en la presente invención, es deseable el uso de cetona, como por ejemplo cetona alifática. Preferentemente, la cetona es una cetona alifática que tiene al menos 4 átomos de carbono (y puede tener hasta 10 átomos de carbono). Las cetonas alifáticas que se pueden mencionar incluyen por ejemplo metil etil cetona, metil isopropil cetona, metil propil cetona, metil butil cetona, metil isobutil cetona, metil isoamil cetona, dietil cetona, etil isopropil cetona, etil propil cetona y etil isobutil cetona. Una cetona en particular que se puede mencionar es metil isobutil cetona (MIBK). Normalmente, la cetona está presente en el sistema de disolvente en una cantidad comprendida entre 5 y 65 % p/p. La relación en peso entre cetona y agua se encuentra preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1:9 y 5:1, siempre y cuando se obtenga como una sola fase del líquido de digestión.

25 El disolvente miscible en agua o soluble en agua puede ser preferentemente un alcohol. El alcohol puede tener más de aproximadamente 4 átomos de carbono para asegurar que será miscible en agua. Entre los alcoholes útiles que se pueden mencionar se incluyen por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol. El alcohol está presente normalmente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 25 y 35 % p/p.

30 Normalmente, la relación en peso entre el disolvente(s) y la biomasa puede variar dependiendo, entre otras cosas, de la naturaleza de la biomasa, la naturaleza del disolvente, etc. Sin embargo, la relación puede estar comprendida entre 4:1 y 10:1.

35 Una vez completada la separación, se pueden separar fácilmente la fase por adición de agua o un disolvente inmiscible en agua. La lignina presente en el disolvente inmiscible en agua puede aislarse a través de técnicas convencionales, como por ejemplo evaporación del disolvente inmiscible en agua normalmente volátil. La hemicelulosa y los azúcares disueltos estarán por lo general en la fase acuosa o miscible en agua y el material celulósico restante en una torta insoluble.

40 El proceso descrito en el presente documento resulta ventajoso, entre otras cosas, porque una gran proporción de los materiales empleados en el método descrito en el presente documento es reciclable, por ejemplo, puede haber hasta un 95 % de recuperación de los materiales, p.ej., disolventes, ácido, etc., utilizados en el método de la invención.

45 Por lo tanto, de acuerdo con otro aspecto más de la invención, se proporciona lignina, hemicelulosa y/o celulosa preparada según el proceso que se describe en el presente documento. En un aspecto de la invención, se proporciona lignina preparada a través del proceso que se ha descrito en el presente documento. En otro aspecto de la invención, se proporciona una hemicelulosa preparada a través de un proceso descrito en el presente documento. En otro aspecto de la invención, se proporciona celulosa preparada a través del proceso descrito en el presente documento.

50 Se proporciona especialmente un proceso para la preparación de sustancias químicas finas de la lignina preparada de acuerdo con el proceso descrito en el presente documento.

55 Además de la invención que se ha descrito en el presente documento, se puede reemplazar o soportar el proceso de hidrólisis ácida con hidrólisis utilizando uno o más catalizadores heterogéneos como zeolita, paladio y similares.

60 Además, o como alternativa, el proceso de separación con disolvente, tal como se ha descrito, puede comprender el uso de una o más membranas compatibles con el disolvente, como por ejemplo, una nanomembrana, que favorece la separación, por ejemplo, de componentes miscibles en agua e inmiscibles en agua. El uso de la separación con membrana puede ser deseable porque, entre otras cosas, podría reducir al mínimo o eliminar la necesidad de tener que utilizar ciertos disolventes, y especialmente, disolventes orgánicos que puedan ser no deseables para el medioambiente.

65 El proceso, tal como se describe en el presente documento, comprende un proceso continuo o un proceso discontinuo. Para su uso en una planta a gran escala, es preferente un proceso continuo. Sin embargo, en un

aspecto de la presente invención se prevé poder tratar la biomasa en la fuente o cerca de ella, en cuyo caso puede ser deseable un proceso discontinuo. De hecho, un aspecto en particular de la presente invención es proporcionar un proceso a baja temperatura, con un bajo consumo de energía y respetuoso para el medio ambiente que se pueda utilizar a pequeña escala localmente o en el lugar fuente de la biomasa.

En otro aspecto más de la invención se proporciona un método o proceso, tal como se ha descrito en el presente documento, en el que se proporciona ultrasonido al licor o suspensión espesa del proceso en un tanque utilizando una multiplicidad de transductores ultrasónicos fijados a una pared del tanque en una disposición que se extiende tanto en su circunferencia como longitudinalmente, estando conectado cada transductor a un generador de señal para que el transductor radie  $3 \text{ W/cm}^2$  como máximo, estando los transductores suficientemente próximos y siendo el número de transductores suficientemente alto para que la disipación de la potencia dentro del tanque sea entre 25 y 150 W/litro.

Por lo tanto, de acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un sistema para el procesamiento de biomasa que comprende la digestión de material de biomasa en un sistema de disolventes acuoso sujeto a ondas de ultrasonido y separación de la biomasa en sus constituyentes de lignina, hemicelulosa y celulosa.

Se proporciona asimismo un reactor, p.ej., un reactor móvil, para el procesamiento de la biomasa que comprende la digestión de material de biomasa en un sistema de disolventes acuosos sometido a ondas ultrasónicas y separación de la biomasa en sus constituyentes, lignina, hemicelulosa y celulosa. Las personas expertas en la materia entenderán que un conjunto para el procesamiento de biomasa puede comprender una pluralidad de reactores dispuestos para permitir la realización del "proceso de bio-refinería".

El reactor, tal como se ha descrito en el presente documento, puede comprender un tanque de reacción, una fuente de ultrasonido y un sistema de separación de fases. Por otra parte, el reactor, tal como se ha descrito en el presente documento puede comprender opcionalmente una o más fuentes de microondas, un sistema de regeneración o reciclado de disolvente, un sistema de separación de membrana, etc.

A continuación, se describirá la invención únicamente a modo ilustrativo y haciendo referencia las tablas adjuntas.

### Ejemplo 1

#### Reproducción de la técnica anterior de la patente estadounidense US 5.730.837

Las composiciones exactas utilizadas en los ejemplos reproducidos de este estudio son:

15 g de biomasa seca (secada en un horno de vacío para asegurar la cantidad de agua en el licor conocida y astillado en plano en astillas de 1-3 mm), 150 ml de licor (agua al 24 %, metil isobutil cetona MIBK al 44 %, etanol al 32 %), 0,05 moles 1-l ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Se llevaron a cabo los experimentos en un autoclave de acero inoxidable con un volumen interno de 250 ml, equipado con un agitador magnético y un calentador eléctrico.

### Ejemplo 2

#### Efecto de ultrasonido sobre la digestión con ácido de biomasa de madera

Se sabe que el ultrasonido es eficaz para romper la pared celular, facilitando así el proceso de extracción. En estos experimentos se utilizó un sonicador de tipo cuerno a escala de laboratorio con temperatura controlada y potencia de 83 W. Se utilizó biomasa de roble y las condiciones de separación fueron como las condiciones convencionales. Se realizó el pre-tratamiento de la biomasa en el licor de reacción a 40-50 °C.

En la Tabla 1 se demuestra que el aumento del tiempo de sonicación tiene como resultado una menor cantidad de pulpa insoluble residual y una mayor cantidad de lignina soluble orgánica. La cantidad de hemicelulosas hidrosolubles queda sin afectar. La disminución total de la cantidad de pulpa con una sonicación de entre 15 y 60 min es aproximadamente 5,2 % del peso en seco total de la muestra de biomasa, mientras que el aumento de la cantidad de lignina soluble es aproximadamente 4,8 %.

El efecto principal de la sonicación parece ser que es hacer que el proceso de conversión del polímero de lignina en lignina soluble en orgánico sea más eficaz y/o en hacer que la lignina sea más accesible al disolvente orgánico.

**Tabla 1. Efecto del tiempo de sonicación en el proceso de separación**

Tiempo ultrasonido (min)	Pulpa (%)	Lignina (%)	Hemicelulosa (%)
15	37,4	13,0	49,6
30	34,3	16,8	48,9
60	32,0	17,8	50,2

**Ejemplo 3**

**Estudios comparativos con respecto a la patente estadounidense US 5.730.837**

5 Se llevaron a cabo estudios comparativos comparando el proceso de sonicación a baja temperatura (40 °C) de la presente invención (referencia BioEj) para diferentes fuentes de biomasa.

Asimismo, se comparó el proceso de sonicación a baja temperatura con la reacción sin sonicación a alta temperatura del proceso de la técnica anterior descrito en la patente estadounidense US 5.730.837.

10

En la Tabla 2 se muestran los resultados.

Experimentos										
Ref. pat	CF-001		CF-002		CF-003 Ej. 1		CF-004 Ej. 2		CF-005 Ej. 1	
Madera (g)	Roble 180		Pino 180		Roble 400		Roble 400		Roble 400	
Peso en seco	124,58		150,28		276,8		276,8		276,8	
Agua (ml)	2632	66 %	2632	66 %	1760	25 %	960	24 %	960	24 %
MIBK 8ml)	762	20 %	792	20 %	1760	44 %	1760	44 %	1760	44 %
Etanol (ml)	576	14 %	576	14 %	1280	32 %	1280	32 %	1280	32 %
Conc. Ácido (M)	0,05		0,05		0,05		0,1		0,1	
Ácido	Sulfúrico		Sulfúrico		Sulfúrico		Sulfúrico		Acético	
pH	4,5		4,5		4,5		4		4	
Volumen total	4000	100 %	4000	100 %	4000	100 %	4000	100 %	4000	100 %
Condiciones										
	CF-001		CF-002		CF-003		CF-004		CF-005	
	BioEj. A	BioEj. 1	BioEj. B	BioEj. 2	'837	BioEj. 3	'837	BioEj. 4	'837	BioEj. 5
Temperatura (°C)	56		56		140		140			
Inicio (°C)	--	31	--	21	--	20	--	23	--	21
Final	--	47	--	47	--	45	--	50	--	48
Presión	Atm	Atm	Atm	Atm	Atm	Atm	Atm	Atm	Atm	Atm
Tiempo de reacción min	90	120	90	90	90	90	90	90	--	90
Ultrasonido (W)	--	200	--	200	--	200	--	200	--	200
Resultados										
	CF-001		CF-002		CF-003		CF-004		CF-005	
	.	BioEj. 1	.	BioEj. 2	'837	BioEj. 3	'837	BioEj. 4	'837	BioEj. 5
Lignina	--	4,12 %	--	1,59 %	18%	0,62 %	23 %	5,88 %	18%	6,62 %
Hemicelulosa	--	17,83%	--	10,48 %	18%	12,92 %	24%	12,36 %	18%	10,01%
Pulpa	--	70,78%	--	85,17 %	64%	77,85 %	53%	74,31 %	64%	78,97%

**Tabla 2**

15 **Aparato de proceso de circuito cerrado**

La Figura 1 representa esquemáticamente un aparato de proceso de circuito cerrado que comprende un tanque de proceso auxiliar 1 cargado con un manguito de refrigeración con termorregulación 2, opcional, un propulsor 3 y un escape en la parte inferior 4 a través de la cual se bombea el líquido de proceso /suspensión espesa a una primera velocidad de flujo a través de la válvula 5 y la bomba 6 en una cámara de flujo ultrasónica 7 equipada con transductores ultrasónicos con envoltura 8 localizados en su superficie externa. El dispositivo de ultrasonido 7 irradia la mezcla con energía ultrasónica y la mezcla circula a través de una salida 9 y hacia el tanque con manguito 1, completando un circuito cerrado continuo. El ciclo de flujo se repite hasta que se obtiene la mezcla de producto deseada. Por lo tanto, en el aparato en uso, la mezcla de proceso se mezcla a fondo y rápidamente; el volumen del tanque 1 y las velocidades de flujo son tales que el tiempo de residencia en la cámara de la célula de flujo ultrasónico 7 es por ejemplo 10 s o 60 s o 100 s. Los destinatarios especializados apreciarán que el aparato de proceso de circuito cerrado de la Figura 7 se puede configurar por ejemplo para que la suspensión espesa de proceso se pueda extraer del aparato a través de la válvula 10 y la bomba 1 y, por ejemplo, introduciendo otros medios de suministro adicionales, 12, 13, para seguir procesando el licor o suspensión espesa.

30

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método de procesamiento de biomasa que comprende el pre-tratamiento de material de biomasa en un sistema de disolventes acuosos, en el que se digieren y se someten a ondas de ultrasonido una suspensión espesa de biomasa, agua, un disolvente miscible en agua y un disolvente inmiscible en agua, y que incluye un ácido orgánico; y la separación de biomasa en sus constituyentes lignina, hemicelulosa y celulosa.
- 10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se extrae la lignina presente en la biomasa en la fase orgánica, se extrae el material hemicelulósico y los azúcares disueltos en la fase acuosa y la celulosa permanece como un residuo sólido.
- 15 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ultrasonido utilizado tiene una frecuencia en el intervalo de 10 a 250 kHz.
- 15 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el método se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 30 y 60 °C.
- 20 5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente orgánico inmiscible en agua es una cetona.
- 20 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente miscible en agua es un alcohol.
- 25 7. Un método de preparación de lignina, hemicelulosa y/o celulosa que comprende la digestión de material de biomasa en un sistema de disolventes acuosos que comprende agua, un disolvente miscible en agua y un disolvente inmiscible en agua; y que incluye un ácido orgánico; someterlo a ondas ultrasónicas y la separación de la biomasa en sus constituyentes lignina, hemicelulosa y celulosa.
- 30 8. Un método según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se proporciona el ultrasonido al licor o suspensión espesa del proceso en un tanque utilizando una multiplicidad de transductores ultrasónicos fijados en la pared del tanque en una disposición que se extiende tanto en la circunferencia como longitudinalmente, estando conectado cada transductor a un generador de señal de modo que el transductor radia 3 W/cm<sup>2</sup> como máximo, estando los transductores suficientemente próximos y siendo el número de transductores suficientemente alto para que la disipación de potencia dentro del tanque sea entre 25 y 150 W/litro.
- 35 9. Un método de hidrólisis de una hemicelulosa que comprende la digestión de un material de hemicelulosa en un sistema de disolventes acuosos, en el que se digieren y se someten a ondas ultrasónicas una suspensión espesa de biomasa, agua, un disolvente miscible en agua y un disolvente inmiscible en agua; y que incluye un ácido orgánico; y la separación de los productos de hidrólisis resultantes.



