

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 851**

51 Int. Cl.:

C07D 307/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2014 PCT/IB2014/066752**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15087248**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2014 E 14869955 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 3080094**

54 Título: **Producción de furfural a partir de xilosa**

30 Prioridad:

13.12.2013 EP 13197237

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

26.02.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**KOCH, STEFAN y
KINDLER, ALOIS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 701 851 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

Producción de furfural a partir de xilosa

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir furfural a partir de una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa.

El furfural es una sustancia clave importante en la industria química en la que se utiliza como precursor del furano y derivados de furano. El furfural también se utiliza para la producción de resinas mediante reacción de condensación de furfural con formaldehído, fenol, acetona o urea. Adicionalmente, el furfural se utiliza como, o en la producción de, un disolvente, potenciador de vulcanización, insecticida, fungicida, germicida y para otros propósitos.

Debido a la naturaleza finita y la inestabilidad del suministro de materia prima fósil y por razones ambientales, la sustitución de materia prima fósil por materia prima no fósil, es decir, materia prima obtenida a partir de recursos renovables, se vuelve cada vez más importante. Una fuente potencial de materia prima no fósil para la producción de furfural son las sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa que se originan de biomasa que contiene celulosa. En una realización preferida el término 'biomasa que contiene celulosa' a lo largo de esta solicitud se refiere a biomasa que contiene a) celulosa, así como también b) una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en poliosas y otras fuentes de unidades de xilosa. Por ejemplo, la lignocelulosa típica es biomasa que contiene celulosa que puede servir como una fuente de unidades de xilosa.

La xilosa es un monosacárido también denominado azúcar de madera que pertenece al grupo de las pentosas. Los oligo y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa normalmente se encuentran en las plantas, especialmente en las partes leñosas de las plantas, en la paja, y en las semillas o las cáscaras de las semillas de diversas plantas. Los oligo y polisacáridos que consisten de unidades de xilosa se denominan en general xilanos. Los oligo y polisacáridos que consisten en unidades de xilosa y otras unidades de monosacáridos en general se denominan heteroxilanos. Los xilanos y los heteroxilanos pertenecen al grupo de poliosas. Las poliosas (anteriormente también denominadas hemicelulosa) son polisacáridos que, en la biomasa de planta, normalmente se encuentran en un compuesto en el que dichas poliosas y lignina se incorporan entre las fibras de celulosa. La biomasa de plantas secas (contenido de agua por debajo del 15 % en peso) que comprende celulosa, poliosas y lignina también se denomina en la presente memoria anteriormente y adelante como lignocelulosa.

Los procedimientos para producir furfural a partir de una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa son conocidos en la técnica. Con el fin de maximizar el rendimiento y selectividad del furfural, muchos de estos procedimientos se basan en la técnica de extracción reactiva.

El documento US 4,533,743 A1 divulga un procedimiento en el que una solución acuosa que comprende pentosa, por ejemplo, xilosa y un ácido mineral, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, se hacen reaccionar en un reactor de flujo de tapón a una temperatura entre 220 °C y 300 °C. Se prefiere una operación de dos fases en la que se agrega disolvente al reactor y se recupera furfural del disolvente mediante destilación.

El documento US 7,572,925 B2 divulga un proceso para fabricar compuestos derivados de furano, por ejemplo furfural. Una solución de materia prima que comprende un carbohidrato, por ejemplo xilosa, se deshidrata en presencia de un catalizador ácido, por ejemplo un ácido mineral como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, en un recipiente de reacción que contiene un medio de reacción bifásico que comprende una solución de reacción acuosa y una solución de extracción orgánica sustancialmente inmisible. El derivado de furano se extrae en la solución de extracción orgánica. La solución de reacción acuosa y/o la solución de extracción orgánica contienen al menos un modificador para mejorar la selectividad del proceso para producir compuestos derivados de furano. Preferiblemente, la solución de reacción acuosa comprende añadir al menos una sal, produciendo de esta manera una solución de reacción acuosa salina.

El documento WO 2012/088208 A2 describe un procedimiento para producir furfural que comprende las etapas de (a) proporcionar vinasa o jarabes que comprenden azúcares ramificados no fermentables, por ejemplo xilosa; (b) poner en contacto la vinasa o jarabe con agua para formar una mezcla; (c) acidificar la mezcla formada en la etapa (b) a pH 1 o menos con un catalizador ácido; (d) calentar la mezcla formada en la etapa (c) a una temperatura y durante un tiempo suficiente para convertir los azúcares ramificados no fermentables en furfural; (e) opcionalmente recuperar el furfural producido de esta manera.

Preferiblemente, dicho procedimiento comprende adicionalmente poner en contacto la mezcla formada en la etapa (c) con al menos un disolvente orgánico inmisible en agua bajo condiciones de reacción adecuadas para formar una mezcla que comprende una fase acuosa y una fase orgánica que contiene furfural, y dicha etapa (e) de recuperación de furfural preferiblemente comprende separación de la fase orgánica y evaporación del disolvente orgánico.

Normalmente, en los procedimientos conocidos en la técnica, se tratan las sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa con químicos agresivos como ácidos fuertes (especialmente ácido sulfúrico) o agentes de oxidación como ácido nítrico, a menudo en combinación con condiciones de procesamiento duras como temperaturas de 220 °C o más. Por razones de seguridad, protección del medio ambiente y para mitigar los requisitos del equipo de procesamiento con respecto a la estabilidad a la corrosión y la resistencia al calor, en general es deseable evitar o al menos reducir el uso de químicos agresivos y condiciones de procesamiento duras. Adicionalmente, los químicos agresivos, así como también altas temperaturas pueden inducir reacciones secundarias indeseables más allá de la conversión deseada a furfural. De acuerdo con experimentos propios, esto aplica especialmente para ácido sulfúrico, que se utiliza comúnmente en los procedimientos de la técnica anterior para producir sustancias de furfural seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa. El ácido sulfúrico puede actuar como un agente de oxidación y/o como un agente de deshidratación, por lo tanto, los subproductos no deseados normalmente se forman por coquificación y/o sulfatación. La formación de dichos subproductos a su vez da como resultado la reducción del rendimiento y la selectividad del proceso hacia furfural, contaminación de la mezcla de reacción y del equipo de reacción (es decir, mediante formación de depósitos insolubles)

De acuerdo con lo anterior es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir furfural a partir de una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa, que permiten reducir o incluso evitar el uso de químicos agresivos como ácido sulfúrico y que permite aliviar algunas o todas las desventajas de los procesos de la técnica anterior.

Estos y otros objetos se alcanzan mediante el procedimiento para producir furfural de acuerdo con la presente invención. Dicho procedimiento comprende las etapas de

- proporcionar una mezcla acuosa de alimentación que comprende:

(i) una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa

(ii) ácido metanosulfónico

- poner en contacto dicha mezcla acuosa de alimentación con un líquido de extracción que comprende uno o más disolventes orgánicos, en el que dicho uno o más disolventes

- tiene una mayor solubilidad para furfural que dicha mezcla acuosa de alimentación y

- se seleccionan de tal manera que cuando dicha mezcla acuosa de alimentación se pone en contacto con dicho líquido de extracción se forman dos fases líquidas de separación, en la que en una primera fase líquida la concentración de agua es mayor que la concentración de dichos disolventes orgánicos y en una segunda fase líquida la concentración de dichos disolventes orgánicos es mayor que la concentración de agua

en el que dicha mezcla acuosa de alimentación comprende adicionalmente una o más sales (iii) en una concentración que es suficiente para reducir la solubilidad del furfural en la mezcla acuosa de alimentación y/o dichas sales (iii) se agregan después de que dicha mezcla acuosa de alimentación se pone en contacto con dicho líquido de extracción

- someter dicha mezcla acuosa de alimentación mientras que se pone en contacto con dicho líquido de extracción a un tratamiento térmico de tal manera que dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa se hacen reaccionar con furfural el cual se extrae de dicha mezcla acuosa de alimentación en dicho líquido de extracción.

Preferiblemente, dicho procedimiento comprende las etapas de

- proporcionar una mezcla acuosa de alimentación que comprende:

(i) una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa

(ii) ácido metanosulfónico

(iii) una o más sales en una concentración que es suficiente para reducir la solubilidad de furfural en la mezcla acuosa de alimentación

- poner en contacto dicha mezcla acuosa de alimentación con un líquido de extracción que comprende uno o más disolventes orgánicos, en los que dicho uno o más disolventes

- tienen una mayor solubilidad para furfural que dicha mezcla acuosa de alimentación y

- se seleccionan de tal manera que cuando dicha mezcla acuosa de alimentación se pone en contacto con dicho líquido de extracción se forman dos fases líquidas de separación, en la que en una primera fase líquida la concentración de agua es mayor que la concentración de dichos disolventes orgánicos y en una segunda fase líquida la concentración de dichos disolventes orgánicos es mayor que la concentración de agua

- someter dicha mezcla acuosa de alimentación mientras que se pone en contacto con dicho líquido de extracción a un tratamiento térmico de tal manera que dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa se hacen reaccionar con furfural el cual se extrae de dicha mezcla acuosa de alimentación en dicho líquido de extracción.

En una realización preferida el tratamiento térmico implica temperaturas por encima de la temperatura ambiente (usualmente 20 °C) en combinación con una presión de 1000 kPa o más.

Un aspecto relacionado de la presente invención se refiere al uso de ácido metanosulfónico en el procedimiento de acuerdo con la presente invención, especialmente en las realizaciones preferidas del mismo como se describe a continuación.

En la presente especificación, los términos “oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa” y “polisacáridos que comprenden unidades de xilosa” se refieren a oligosacáridos (que incluyen disacáridos) y polisacáridos, respectivamente, las macromoléculas que comprenden unidades de xilosa o consisten de unidades de xilosa. Una o más sustancias (i) seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa también se mencionan a continuación como los “eductos”.

En una realización la mezcla acuosa de alimentación útil en los procedimientos de la invención contiene cantidades de material orgánico diferente de los eductos definidos anteriormente, por ejemplo, material orgánico seleccionado del grupo que consiste en

- disolventes orgánicos, por ejemplo, pero no limitados a etanol;

- compuestos fenólicos tales como pero no limitados a lignina;

- lípidos tales como pero no limitados a lípidos seleccionados del grupo que consiste en aceites, ácidos grasos y fosfolípidos.

En el contexto de esta especificación la mezcla de alimentación - independientemente de su contenido de material orgánico - se entiende como una mezcla acuosa de alimentación con la condición de que se forman dos fases líquidas de separación cuando dicha mezcla de alimentación se pone en contacto con dicho líquido de extracción (como se define anteriormente y a continuación en la presente memoria), en la que en una primera fase líquida la concentración de agua es mayor que la concentración de dichos disolventes orgánicos y en una segunda fase líquida la concentración de dichos disolventes orgánicos es mayor que la concentración de agua.

En la medida en que en la presente memoria se hace referencia a ácido metanosulfónico como un constituyente de la mezcla acuosa de alimentación, se interpretará que el término ácido metanosulfónico incluye la forma protonada, así como también la disociada del ácido metanosulfónico.

El valor de pH de la mezcla acuosa de alimentación está preferiblemente en el intervalo desde 0 hasta 4,0. En una realización el valor de pH es igual a o menor que 3,0, preferiblemente igual a o menor que 2,0. En otra realización el valor de pH es igual a o mayor que 0,5. Aún más preferiblemente el valor de pH es desde 0,5 hasta 1,5. Preferiblemente, en la solución acuosa de alimento la cantidad de ácido metanosulfónico se ajusta de tal manera que el pH está en el intervalo especificado anteriormente.

El ácido metanosulfónico ($\text{CH}_3\text{SO}_2(\text{OH})$), a veces abreviado como MSA) está disponible comercialmente, por ejemplo, como una solución acuosa que contiene 70 % en peso de ácido metanosulfónico (por ejemplo, de BASF SE, Carl-Bosch-Str. 38, 67056 Ludwigshafen, Alemania como Lutropur® MSA) y en forma anhidra (por ejemplo, de BASF SE, Carl-Bosch Str. 38, 67056 Ludwigshafen, Alemania como Lutropur® MSA100). El ácido metanosulfónico es infinitamente soluble en agua y tiene un pKa de -1,9 que es considerablemente más bajo que el pKa de la primera etapa de disociación del ácido sulfúrico (-3 para la primera etapa de disociación, 1,9 para la segunda etapa de disociación). De acuerdo con lo anterior, el ácido metanosulfónico es un ácido menos fuerte que el ácido sulfúrico.

El ácido metanosulfónico tiene una menor corrosividad en comparación con el ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico y, en contraste con el ácido sulfúrico y el ácido nítrico, no actúa como agente de oxidación y/o de deshidratación. De acuerdo con experimentos propios, se evita la formación de subproductos no deseados, por ejemplo, mediante coquización de los eductos y se aumenta el rendimiento del producto objetivo furfural.

Una ventaja adicional del ácido metanosulfónico sobre el ácido sulfúrico es que el ácido metanosulfónico es un agente de sulfonación significativamente menos fuerte que el ácido sulfúrico. De acuerdo con los experimentos propios, los productos similares al jabón se forman en una cantidad menor, y la separación de fases es más rápida y más eficiente.

- 5 Más aún, la mayoría de las sales de ácido metanosulfónico son más solubles en agua que las sales de ácido sulfúrico, por lo que se reducen los problemas debidos a la formación de depósitos insolubles.

Una ventaja adicional del ácido metanosulfónico es su biodegradabilidad tanto bajo condiciones aeróbicas como anaeróbicas.

- 10 A pesar de estas ventajas del ácido metanosulfónico, normalmente se utilizan ácidos minerales para reacciones químicas que requieren un medio ácido.

En el procedimiento de la presente invención, dicha mezcla acuosa de alimentación se somete a un tratamiento térmico, es decir, se expone a un aumento de temperatura (en comparación con la temperatura ambiente habitual de 20 °C), para facilitar la reacción de dichos eductos en furfural.

- 15 A pesar de estar sujetos a un tratamiento térmico de tal manera que dichos eductos se hacen reaccionar con furfural, dicha mezcla acuosa de alimentación está en contacto con un líquido de extracción que comprende uno o más disolventes orgánicos que tienen (es decir proporcionan) una mayor solubilidad para furfural que dicha mezcla acuosa de alimentación (es decir el furfural tiene una mayor solubilidad en el uno o más disolventes orgánicos que en dicha mezcla acuosa de alimentación). En el contexto de la presente solicitud el término disolvente en cada caso denota un compuesto químico individual.

- 20 Dicho uno o más disolventes orgánicos se seleccionan de tal manera que cuando dicha mezcla acuosa de alimentación se pone en contacto con dicho líquido de extracción se forman dos fases líquidas de separación, en la que en una primera fase líquida de dichas dos fases líquidas de separación la concentración de agua es mayor que la concentración de dichos disolventes orgánicos y en una segunda fase líquida de dichas dos fases líquidas de separación la concentración de dichos disolventes orgánicos es mayor que la concentración de agua.
- 25 Preferiblemente, en el momento en que se pone en contacto con dicho líquido acuoso de alimentación, el líquido de extracción utilizado en el procedimiento de la presente invención consiste en uno o más disolventes orgánicos.

- Dicha primera y segunda fase líquida pueden coexistir en la forma de dos fases continuas o en la forma de un sistema disperso, por ejemplo, una emulsión, en la que dicha segunda fase líquida (como se definió anteriormente) se dispersa dentro de dicha primera fase (como se definió anteriormente) de tal manera que la segunda fase está presente en la forma de una multitud de gotitas.
- 30

- Debido a la mayor solubilidad del furfural en dicho uno o más disolventes orgánicos, el furfural formado se extrae de dicha mezcla acuosa de alimentación en dicho líquido de extracción, es decir desde dicha primera fase líquida en la que la concentración de agua es mayor que la concentración de dichos disolventes orgánicos en dicha segunda fase líquida en la que la concentración de dichos disolventes orgánicos es mayor que la concentración de agua. Mediante extracción en dicho líquido de extracción el furfural se elimina de dicha mezcla acuosa de alimentación en la que se hace reaccionar una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa. Hacerlo es ventajoso porque en presencia de xilosa, el producto de reacción furfural puede sufrir reacciones secundarias no deseadas que dan como resultado una reducción de la selectividad y el rendimiento de la reacción con respecto a furfural.
- 35
- 40 Preferiblemente, el furfural formado se extrae continuamente, preferiblemente durante toda la duración del tratamiento térmico de la mezcla acuosa de alimentación.

- Preferiblemente, en el procedimiento de la presente invención y en sus realizaciones preferidas, dicho uno o más disolventes se seleccionan de tal manera que la solubilidad del furfural en dichos disolventes excede la solubilidad del furfural en dicha mezcla acuosa de alimentación a la misma temperatura en 10 % o más, preferiblemente en 50 % o más, y aún más preferiblemente en 80 % o más.
- 45

- La mezcla acuosa de alimentación utilizada en el procedimiento de la presente invención comprende una o más sales en una concentración que es suficiente para reducir la solubilidad de furfural en la mezcla acuosa de alimentación, en comparación con la solubilidad del furfural a la misma temperatura en una mezcla acuosa de alimentación que no comprende ninguna de una o más sales (iii) pero de otra forma es de composición idéntica. En la mezcla acuosa de alimentación utilizada en el procedimiento de la presente invención, al menos durante el tratamiento térmico dicha una o más sales están presentes en la forma disociada de tal manera que al menos está presente una clase de cationes diferentes de cationes de hidrógeno y al menos una clase de aniones diferentes de aniones de hidróxido. La presencia de electrolitos como sales en una mezcla acuosa que además comprende una o más sustancias no disociadas (como furfural) reduce la solubilidad de dichas sustancias no disociadas en el agua de dicha mezcla acuosa. Este fenómeno se conoce como efecto salino o como "salado". Por lo tanto, debido a la presencia de una o más sales en la mezcla acuosa de alimentación, se promueve la transferencia del furfural formado al líquido de extracción.
- 50
- 55

5 En la mezcla acuosa de alimentación utilizada en el procedimiento de la presente invención la concentración de dicha una o más sales (iii) preferiblemente se selecciona de tal manera que se reduce la solubilidad del furfural en 10 % o más, preferiblemente en 50 % o más, y aún más preferiblemente en 80 % o más, en comparación con la solubilidad del furfural a la misma temperatura en una mezcla acuosa de alimentación que no comprende ninguna de una o más sales (iii) pero de otra forma es de composición idéntica.

10 Preferiblemente, en el procedimiento de la presente invención y en sus realizaciones preferidas la etapa de tratamiento térmico se lleva a cabo de tal manera que se puede recuperar 80 % en peso o más, preferiblemente 90 % en peso o más de dicha una o más sales (iii) proporcionadas en la mezcla acuosa de alimentación. Esto se logra al seleccionar apropiadamente una o más sales (iii) de tal manera que son sustancialmente no reactivas, es decir solo una menor fracción (20 % en peso o menos) de la cantidad de dichas sales (iii) proporcionadas en la mezcla acuosa de alimentación experimenta cambios químicos durante el tratamiento térmico. Por lo tanto, una fracción importante (80 % en peso o más, preferiblemente 90 % en peso o más) de la cantidad de dicha una o más sales (iii) que está presente en la mezcla acuosa de alimentación que se proporciona es capaz de ser recuperada después del tratamiento térmico. En cada caso el término "la mezcla acuosa de alimentación que se proporciona" se refiere a la composición de la mezcla acuosa de alimentación inmediatamente antes de las etapas de poner en contacto dicha mezcla acuosa de alimentación con dicho líquido de extracción y someter dicha mezcla acuosa de alimentación mientras que se pone en contacto con dicho líquido de extracción a un tratamiento térmico.

20 Preferiblemente, dicha una o más sales (iii) se seleccionan del grupo que consiste en sales que comprenden un catión seleccionado del grupo que consiste en cationes de los metales de grupos I y II y un anión seleccionado del grupo que consiste en cloruro, bromuro, yoduro, metanosulfonato, toluenosulfonato, fosfato, tetrafluoroborato, trifluorometansulfonato, acetato y nitrato. Los aniones preferidos son cloruro, metanosulfonato y toluenosulfonato.

Los metales de los grupos I y II, respectivamente, del sistema periódico de elementos también se denominan comúnmente metales alcalinos y metales alcalinotérreos, respectivamente.

25 Las sales que comprenden los cationes y aniones mencionados anteriormente son usualmente sustancialmente no reactivos, es decir una fracción importante (80 % en peso o más, preferiblemente 90 % en peso o más) de la cantidad de dichas sales (iii) que está presente en la mezcla acuosa de alimentación que se proporciona (es decir antes de las etapas de poner en contacto dicha mezcla acuosa de alimentación con dicho líquido de extracción y someter dicha mezcla acuosa de alimentación mientras que se pone en contacto con dicho líquido de extracción a un tratamiento térmico) es capaz de ser recuperada después del tratamiento térmico.

30 Adicional y preferiblemente la mezcla acuosa de alimentación comprende dos o más sales (iii), dichas dos o más sales preferiblemente comprenden

- una sal seleccionada del grupo que consiste en cloruros de metales alcalinos

y

- una sal seleccionada del grupo de sales de metales alcalinos de ácido metanosulfónico.

35 Por lo tanto, en una realización preferida del procedimiento de la presente invención, la mezcla acuosa de alimentación comprende ácido metano sulfónico además de una sal seleccionada del grupo de sales de metales alcalinos de ácido metanosulfónico. Por lo tanto, al menos cuando dicha sal de metal alcalino de ácido metanosulfónico se disocia completamente la concentración de aniones de metano sulfonato en la mezcla acuosa de alimentación es mayor que la concentración de iones de hidrógeno.

40 Preferiblemente, la relación en peso de cloruro de sodio con metanosulfonato de sodio está en el intervalo desde 10:1 a 1:10, preferiblemente desde 5:1 a 1:5; más preferiblemente desde 2:1 a 1:2 y especialmente preferiblemente desde 1,5:1 a 1:1,5 y aún más preferiblemente desde 1,2:1 a 1:1,2,

45 En los experimentos propios, se ha encontrado que dichas sales se desempeñan mejor con respecto a la solubilidad en la mezcla acuosa de alimentación, la reducción de la solubilidad de furfural, y estabilidad química. Cuando se sustituyen las sales que tienen anión de metanosulfonato por sales que tienen anión de yoduro existe algo de riesgo de que se forme yoduro durante el tratamiento térmico que se acumula en la segunda fase líquida. Por lo tanto, con aniones de yoduro la pérdida de sales (iii) se puede aumentar en comparación con las sales que tienen aniones de metanosulfonato, que esencialmente permanecen estables durante el tratamiento térmico y solo se transfiere a un menor grado en la segunda fase líquida. Adicionalmente, debido a la transferencia de yoduro en la segunda fase líquida, dicha segunda fase líquida contiene yoduro como un contaminante que interrumpe la recuperación del producto objetivo furfural de dicha segunda fase líquida.

55 Preferiblemente, en la mezcla acuosa de alimentación la cantidad total de ácidos adicionales seleccionados del grupo que consiste en ácidos minerales (ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico) es 100 % en peso o menos, preferiblemente 50 % en peso o menos y más preferiblemente 10 % en peso o menos, en base al peso del ácido metanosulfónico presente en la mezcla acuosa de alimentación. Sin embargo, con el fin de reducir el uso de químicos agresivos, que pueden provocar los problemas mencionados anteriormente con respecto a la

seguridad, corrosión y formación de productos secundarios, se prefiere que la mezcla acuosa de alimentación no contenga más de 1 % en peso ácido sulfúrico, en base al peso del ácido metanosulfónico presente en la mezcla acuosa de alimentación, y no contenga ningún otro ácido mineral.

Particular y preferiblemente, la mezcla acuosa de alimentación consiste en

- 5 (i) una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa,
- (ii) ácido metanosulfónico,
- (iii) una o más sales en una concentración que es suficiente para reducir la solubilidad de furfural en la mezcla acuosa de alimentación, en la que preferiblemente dichas sales se seleccionan de acuerdo con las realizaciones preferidas explicadas anteriormente
- 10 (iv) agua y
- (v) opcionalmente ácido sulfúrico,

en el que la cantidad de ácido sulfúrico en la mezcla acuosa de alimentación no es mayor de 1 % en peso de ácido sulfúrico en base al peso del ácido metanosulfónico presente en la mezcla acuosa de alimentación.

- 15 En un procedimiento preferido de la presente invención, en dicha mezcla acuosa de alimentación la concentración total de (i) dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa está en el intervalo desde 1 % en peso hasta 70 % en peso, preferiblemente desde 10 % en peso hasta 40 % en peso adicional y preferiblemente desde 20 % en peso hasta 30 % en peso en base al peso total de dicha mezcla acuosa de alimentación. Cuando la concentración de (i) dichos eductos están por debajo de 1 % en peso, el procedimiento normalmente se vuelve ineficiente, porque se maneja un volumen muy grande de líquidos para obtener una cantidad comparativamente pequeña de furfural. Cuando la concentración de (i) dichos eductos están por encima del 70 % en peso, la mezcla acuosa de alimentación normalmente se vuelve muy viscosa y, de acuerdo con lo anterior, difícil de manejar.
- 20

- 25 En otro procedimiento preferido de la presente invención, en dicha mezcla acuosa de alimentación la concentración de (ii) ácido metanosulfónico está en el intervalo desde 0,1 % en peso hasta 5 % en peso, preferiblemente desde 1 % en peso hasta 3 % en peso adicional y preferiblemente desde 1,5 % en peso hasta 2,5 % en peso en base al peso total de dicha mezcla acuosa de alimentación. Cuando la concentración de (ii) ácido metanosulfónico está por debajo de 0,1 % en peso, la cantidad de ácido metanosulfónico normalmente no tiene efecto significativo sobre el rendimiento del furfural, en comparación con un procedimiento para producir furfural en el que todas las condiciones y composiciones son idénticas con solo la excepción de que la mezcla acuosa de alimentación no comprende ácido metanosulfónico. Cuando la concentración de (ii) ácido metanosulfónico está por encima de 5 % en peso el riesgo de extracción no deseable de ácido metanosulfónico en el líquido de extracción es considerable.
- 30

- 35 En otro procedimiento preferido de la presente invención, en dicha mezcla acuosa de alimentación la concentración total de (iii) dicha una o más sales (como se definió anteriormente) está en el intervalo desde 0,5 % en peso hasta 20 % en peso en base al peso total de dicha mezcla acuosa de alimentación. Cuando la concentración de (iii) dicha una o más sales (como se definió anteriormente) está por debajo de 0,5 % en peso, normalmente no se alcanza reducción significativa de la solubilidad de furfural, en comparación con una mezcla acuosa de alimentación que no comprende ninguna de las sales (iii) pero que de otra forma tiene composición idéntica. Cuando la concentración de (iii) dicha una o más sales (como se definió anteriormente) está por encima de 35 % en peso, el procedimiento normalmente se vuelve ineficiente, porque se emplea una cantidad muy grande de sales (iii) para obtener una cantidad comparativamente pequeña de furfural. Adicionalmente, de acuerdo con experimentos propios, se ha encontrado que, en algunos casos, grandes cantidades de sales (iii) reducen la selectividad y el rendimiento de la reacción hacia el furfural.
- 40

En un procedimiento especialmente preferido de la presente invención, en dicha mezcla acuosa de alimentación

- 45 - la concentración total de (i) dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa está en el intervalo desde 1 % en peso hasta 70 % en peso, preferiblemente desde 10 % en peso hasta 40 % en peso, adicional y preferiblemente desde 20 % en peso hasta 30 % en peso

y

- 50 - la concentración de (ii) ácido metanosulfónico está en el intervalo desde 0,1 % en peso hasta 5 % en peso, preferiblemente desde 1 % en peso hasta 3 % en peso, adicional y preferiblemente desde 1,5 % en peso hasta 2,5 % en peso

y

- la concentración total de (iii) dicha una o más sales está en el intervalo desde 0,5 % en peso hasta 20 % en peso en la que la concentración en cada caso es en base al peso total de dicha mezcla acuosa de alimentación.

5 Preferiblemente en dicha mezcla acuosa de alimentación la concentración total de células de levadura es 120×10^6 células/ml o menos, preferiblemente 100×10^6 células/ml o menos, adicional y preferiblemente 80×10^6 células/ml o menos, más preferiblemente 60×10^6 células/ml o menos, 50×10^6 células/ml o menos, 40×10^6 células/ml o menos, 30×10^6 células/ml o menos, 20×10^6 células/ml o menos, 15×10^6 células/ml o menos, especialmente preferiblemente 10×10^6 células/ml o menos, 9×10^6 células/ml o menos, 8×10^6 células/ml o menos, 7×10^6 células/ml o menos, 6×10^6 células/ml o menos, aún más preferiblemente 5×10^6 células/ml o menos.

10 Adicional y preferiblemente, en dicha mezcla acuosa de alimentación la concentración total de células de levadura en la forma de células vivas y esporas es 120×10^6 células/ml o menos, preferiblemente 100×10^6 células/ml o menos, adicional y preferiblemente 80×10^6 células/ml o menos, más preferiblemente 60×10^6 células/ml o menos, 50×10^6 células/ml o menos, 40×10^6 células/ml o menos, 30×10^6 células/ml o menos, 20×10^6 células/ml o menos, 15×10^6 células/ml o menos, 10×10^6 células/ml o menos, 9×10^6 células/ml o menos, 8×10^6 células/ml o menos, 7×10^6 células/ml o menos, 6×10^6 células/ml o menos, aún más preferiblemente 5×10^6 células/ml o menos.

15 El término células de levadura se refiere a células que son capaces de catalizar la fermentación alcohólica, por ejemplo (pero no limitado a) Saccharomycetaceae como aquellos seleccionados del grupo que consiste en *Saccharomyces cerevisiae* y *Schizosaccharomyces pombe*.

20 Una baja concentración de células de levadura en la mezcla acuosa de alimentación tiene la ventaja de que se reduce la extensión de las reacciones secundarias no deseadas y la formación de subproductos no deseados, dando como resultado un mayor rendimiento y selectividad de la reacción con respecto al furfural.

Se prefiere especialmente un procedimiento de la invención en el que se combinan dos o más, preferiblemente todas las características preferidas descritas anteriormente con respecto a la composición de la mezcla acuosa de alimentación.

25 Uno o más disolventes orgánicos en dicho líquido de extracción preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en disolventes que (i) tienen un punto de ebullición que está por debajo del punto de ebullición del furfural en el que en cada caso el punto de ebullición es el punto de ebullición a una presión de 1000 hPa y (ii) forman una mezcla azeotrópica con furfural. El punto de ebullición del furfural a una presión de 1000 hPa es 162 °C. Seleccionar uno o más disolventes orgánicos en dicho líquido de extracción como se definió anteriormente tiene la ventaja de que dichos disolventes normalmente se pueden separar del producto objetivo furfural mediante destilación sin someter el furfural a dicha una alta carga térmica como sería inevitablemente el caso cuando uno o más disolventes orgánicos en dicho líquido de extracción tenían un mayor punto de ebullición que el furfural de tal manera que el furfural tiene que ser destilado de los disolventes. Adicionalmente, cuando el punto de ebullición del líquido que se va a destilar es bajo, la cantidad de energía térmica requerida para la destilación es baja, lo que se prefiere por razones económicas y ecológicas.

35 Preferiblemente, en el momento de ser contactado con dicho líquido acuoso de alimentación, el líquido de extracción utilizado en el procedimiento de la presente invención consiste en uno o más disolventes orgánicos que tienen un punto de ebullición que está por debajo del punto de ebullición del furfural en el que en cada caso el punto de ebullición es el punto de ebullición a una presión de 1000 hPa.

40 Preferiblemente en dicho líquido de extracción dicho uno o más disolventes se seleccionan del grupo que consiste en tetrahidrofurano, tetrahidrofurano de metilo y tetrahidrofurano de dimetilo.

En la etapa de poner en contacto dicha mezcla acuosa de alimentación con dicho líquido de extracción la relación en peso de dicha mezcla acuosa de alimentación con dicho líquido de extracción está en el intervalo desde 95:5 hasta 5:95, preferiblemente desde 80:20 hasta 20:80, adicional y preferiblemente desde 60:40 hasta 50:50.

45 Especialmente se prefiere un procedimiento de la invención en el que se combinan dos o más, preferiblemente todas las características preferidas descritas anteriormente con respecto a la composición de la mezcla acuosa de alimentación y la composición del líquido de extracción.

50 El tratamiento térmico de la mezcla acuosa de alimentación en contacto con el líquido de extracción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo desde 80 °C hasta 250 °C, preferiblemente desde 130 °C hasta 220 °C, adicional y preferiblemente desde 150 °C hasta 180 °C a una presión en el intervalo desde 100 kPa hasta 3000 kPa, preferiblemente desde 1000 hasta 2500 kPa en el que se mantienen la presión y la temperatura se seleccionan de tal manera que dicha primera y segunda fases líquidas coexistentes, para una duración desde 1 segundo hasta 6 horas, preferiblemente desde 5 segundos hasta 3 horas, adicional y preferiblemente desde 100 segundos hasta 30 minutos e incluso más preferiblemente desde 100 segundos hasta 300 segundos.

Opcionalmente, después de terminar el tratamiento térmico, las dos fases líquidas coexistentes se dejan enfriar y/o se reduce la presión, antes de que se separen las fases líquidas coexistentes. Preferiblemente, las dos fases líquidas coexistentes se dejan enfriar y/o se reduce la presión, y luego se separan las fases líquidas coexistentes.

5 Cuando la temperatura está por debajo de 80 °C, el rendimiento del furfural es muy bajo. Cuando la temperatura está por encima de 250 °C, la cantidad de subproductos indeseables es muy alta. En una realización, por razones económicas y ecológicas la temperatura del tratamiento térmico es preferiblemente tan baja como sea posible. En una realización preferida la temperatura del tratamiento térmico se selecciona de tal manera que se alcanza la selectividad óptima de la reacción y/o el rendimiento óptimo del furfural.

10 Con respecto a la selección de la presión, es importante que la presión sea suficientemente alta con el fin de mantener dicha primera fase líquida coexistente y dicha segunda fase líquida a la temperatura seleccionada. Por otro lado, por razones económicas y técnicas, la presión es preferiblemente lo más baja posible.

15 Cuando la duración del tratamiento térmico es está por debajo de 1 segundo, el procedimiento se vuelve ineficaz porque solo se forma una cantidad baja de furfural. Cuando la duración del tratamiento térmico está por encima de 6 horas, se hace difícil mantener la extracción continua del furfural, lo que resulta en pérdidas de rendimiento del furfural. Más aún, por razones económicas y ecológicas, la duración del tratamiento térmico es lo más breve posible.

Durante el tratamiento térmico, en la primera fase líquida la concentración de dichos eductos (i) se reduce debido a la conversión en furfural, y en la segunda fase líquida, la concentración de furfural aumenta debido a la extracción del furfural formado de la primera fase líquida en la segunda fase líquida.

20 Preferiblemente, al menos durante el tratamiento térmico dichas primera y segunda fase líquida existen en la forma de un sistema disperso, por ejemplo, una emulsión, en el que dicha segunda fase líquida (como se definió anteriormente) se dispersa dentro de dicha primera fase (como se definió anteriormente) de tal manera que la segunda fase está presente en la forma de una multitud de gotitas. Llevar a cabo la reacción en un sistema disperso de las dos fases tiene la ventaja de aumentar la interfaz entre las dos fases, de modo que se facilita la transferencia de furfural de la primera fase líquida en la segunda fase líquida. Esto se logra al mezclar intensamente las dos fases
25 líquidas, por ejemplo, por medio de agitación. Preferiblemente la mezcla, por ejemplo, acción de agitación, se continúa la durante toda la duración del tratamiento térmico. Después de completar el tratamiento térmico, la mezcla, por ejemplo, la acción decagitación, se detiene para permitir la formación de dos fases continuas, facilitando de esta manera la separación de dichas dos fases.

30 Se asume que cuando la mezcla acuosa de alimentación comprende una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa, la xilosa se forma a partir de dichas sustancias, y la xilosa formada posteriormente se hace reaccionar con furfural.

Se prefiere un procedimiento de la invención en el que dos o más, preferiblemente se combinan todas las características preferidas descritas anteriormente con respecto a las condiciones del tratamiento térmico.

35 Adicionalmente se prefiere un procedimiento de la invención en el que se combinan dos o más, preferiblemente todas las características preferidas descritas anteriormente con respecto a las condiciones del tratamiento térmico, la composición de la mezcla acuosa de alimentación y la composición del líquido de extracción.

A este respecto especialmente se prefiere un procedimiento de acuerdo con la presente invención en el que

- la mezcla acuosa de alimentación comprende

40 (i) dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa en una concentración total desde 1 % en peso hasta 70 % en peso, preferiblemente desde 10 % en peso hasta 40 % en peso, adicional y preferiblemente desde 20 % en peso hasta 30 % en peso

45 (ii) ácido metanosulfónico en una concentración desde 0,1 hasta 5 % en peso, preferiblemente desde 1 % en peso hasta 3 % en peso adicional y preferiblemente desde 1,5 % en peso hasta 2,5 % en peso

(iii) ambas sales se seleccionan del grupo que consiste en cloruro de sodio y metanosulfonato de sodio,

50 en el que la concentración total de cloruro de sodio y metanosulfonato de sodio está en un intervalo desde 0,5 % en peso hasta 20 % en peso y la relación en peso de cloruro de sodio con metanosulfonato de sodio está en el intervalo desde 10:1 a 1:10, preferiblemente desde 5:1 a 1:5; más preferiblemente desde 2:1 a 1:2 especialmente preferiblemente desde 1,5:1 a 1:1,5 y aún más preferiblemente desde 1,2:1 a 1:1,2,

en el que la concentración en cada caso es en base al peso total de la mezcla acuosa de alimentación;

- el líquido de extracción consiste en tetrahidrofurano de metilo y opcionalmente uno o más constituyentes adicionales;

- en la etapa de poner en contacto dicha mezcla acuosa de alimentación y dicho líquido de extracción la relación en peso de dicha mezcla acuosa de alimentación con dicho líquido de extracción está en el intervalo desde 95:5 hasta 5:95, preferiblemente desde 80:20 hasta 20:80, preferiblemente desde 60:40 hasta 50:50,

5 - el tratamiento térmico la mezcla acuosa de alimentación en contacto con el líquido de extracción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo desde 130 °C hasta 220 °C, preferiblemente desde 150 °C hasta 180 °C para una duración desde 1 a 10 minutos a una presión en el intervalo desde 1200 kPa hasta 2000 kPa,

en el que se mantienen la presión y la temperatura se seleccionan de tal manera que dicha primera y segunda fases líquidas coexistentes.

10 En realizaciones preferidas del procedimiento de la presente invención, se alcanza un rendimiento de furfural de 75 % o más, preferiblemente de 80 % o más, en base al peso de unidades de xilosa en los eductos. Se conocen los procedimientos para determinar la cantidad y peso de las unidades de xilosa en los eductos en la técnica.

15 Generalmente, en el procedimiento de acuerdo con la presente invención, el origen de los eductos, es decir dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa, no es crítico. Sin embargo, por razones económicas y ecológicas, se prefiere que dichos eductos se originen a partir de recursos renovables como biomasa, por ejemplo, biomasa de planta.

Esto se logra mediante un procedimiento preferido de acuerdo con la presente invención que comprende adicionalmente las etapas de

20 - procesar biomasa que contiene celulosa, preferiblemente lignocelulosa, de tal manera que dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa se forman, y

- preparar dicha mezcla acuosa de alimentación que comprende:

(i) dicha una o más sustancias formadas seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa

25 (ii) ácido metanosulfónico

(iii) una o más sales en una concentración que es suficiente para reducir la solubilidad de furfural en la mezcla acuosa de alimentación.

30 La biomasa es un término general para la materia orgánica total producida por el crecimiento y el metabolismo de organismos vivos de todo tipo, es decir, microorganismos, plantas, animales y humanos. Una fuente importante de biomasa es la fotosíntesis realizada por las plantas.

35 La biomasa que contiene celulosa que es adecuada como una fuente para los eductos del procedimiento de la presente invención se puede seleccionar del grupo que consiste en biomasa de planta, desechos agrícolas, residuos forestales, residuos de procesamiento de azúcar, residuos de papel y mezclas de los mismos. Por razones económicas y ecológicas, la biomasa que contiene celulosa en la forma de desechos y residuos es especialmente preferiblemente. Como se mencionó anteriormente, el secado de biomasa de planta (contenido de agua por debajo 15 % en peso) comprende como componentes principales celulosa, poliosas y lignina.

40 Los procedimientos para procesar biomasa que contiene celulosa para obtener dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa en general se conocen en la técnica. Se supone que dicha etapa de procesamiento de la biomasa que contiene celulosa implica la ruptura de un compuesto firme y estable que comprende celulosa, poliosas (por ejemplo, xilanos) y lignina. Esto se logra normalmente mediante técnicas químicas, físicas, enzimáticas o microbianas o combinaciones de las mismas.

45 Especialmente se prefiere un procedimiento en el que en dicha etapa de procesamiento de biomasa que contiene celulosa una mezcla de tratamiento que comprende biomasa que contiene celulosa, agua y ácido metanosulfónico se somete a una temperatura en el intervalo desde 100 °C a 210 °C, preferiblemente desde 130 °C hasta 195 °C, adicional y preferiblemente desde 150 °C hasta 180 °C, a una presión en el intervalo desde 100 hasta 3000 kPa preferiblemente desde 1000 hasta 2000 kPa en el que la presión se selecciona de tal manera que al menos una parte del agua está en el estado líquido. Detalles adicionales de dicha técnica específica de procesamiento de biomasa que contiene celulosa se divulgan en la solicitud de patente europea 13187189.9 que se incorpora en la presente memoria como referencia. Especialmente preferidos son los procedimientos preferidos de procesamiento de biomasa que contiene celulosa divulgados en la solicitud de patente europea 13187189.9. Una ventaja específica de este procedimiento es que, como resultado de la etapa de procesamiento de biomasa que contiene celulosa, se obtiene una fase líquida consiste en una solución acuosa que comprende (i) xilosa y (ii) ácido metanosulfónico de la

cual mediante adición de una o más sales (iii) como se definió anteriormente se puede preparar una mezcla acuosa de alimentación para el procedimiento de la presente invención.

Alternativamente, la mezcla acuosa de alimentación se puede preparar al

5 - agregar (ii) ácido metanosulfónico y (iii) una o más sales como se definió anteriormente a una mezcla acuosa que comprende (i) una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa obtenidas al procesar biomasa que contiene celulosa, preferiblemente lignocelulosa, en la que preferiblemente no se necesita purificación adicional de la mezcla acuosa que comprende (i) una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa obtenidas al procesar biomasa que contiene celulosa

o

15 - proporcionar una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa en forma sólida y preparar una mezcla acuosa que comprende (i) dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa, (ii) ácido metanosulfónico y (iii) una o más sales como se definió anteriormente.

20 El procesamiento de biomasa a menudo se lleva a cabo en una biorrefinería. Una biorrefinería es una instalación para la conversión de biomasa en uno o más de combustibles, energía, calor y productos químicos de valor agregado. El concepto de biorrefinería es en cierto modo análogo a una refinería de petróleo común que produce múltiples combustibles y productos derivados del petróleo. Por lo general, en una biorrefinería, la biomasa que contiene celulosa preferiblemente lignocelulosa se separa preferiblemente en lignina, poliosa (que opcionalmente se convierten además en los monosacáridos correspondientes como xilosa) y celulosa (que se convierte opcionalmente en los monosacáridos correspondientes como la glucosa). Preferiblemente como materia prima para una biorrefinería, se utilizan tipos de biomasa que no compiten con la producción de alimentos y que se pueden explotar sin dañar la vegetación natural. Este enfoque también se conoce como una biorrefinería de segunda generación. La materia prima preferida de dicha biorrefinería de segunda generación se selecciona entre desechos agrícolas (por ejemplo, paja), material vegetal no alimenticio y residuos forestales.

25 Especialmente se prefiere un procedimiento de la invención en el que se combinan dos o más, preferiblemente todas las características preferidas descritas anteriormente con respecto a las condiciones de procesamiento de la biomasa que contiene celulosa, las condiciones del tratamiento térmico, la composición de la mezcla acuosa de alimentación y la composición del líquido de extracción.

30 Por razones económicas y ecológicas, es deseable que se reciclen las sustancias como disolventes y agentes auxiliares que no experimentan cambios químicos durante el tratamiento térmico del procedimiento de la presente invención. De acuerdo con lo anterior, un procedimiento especialmente preferido de la presente invención comprende adicionalmente después de terminar el tratamiento térmico una o ambas de las etapas de

35 - recuperar de la primera fase líquida una mezcla acuosa que comprende ácido metano sulfónico (ii) y dicha una o más sales (iii) y utilizar dicha mezcla acuosa recuperada para reponer dicha mezcla acuosa de alimentación

y/o

40 - recuperar de dicha segunda fase líquida dicho uno o más disolventes orgánicos y utilizar dicho uno o más disolventes orgánicos recuperados para reponer dicho líquido de extracción.

Preferiblemente, una mezcla acuosa que comprende ácido metano sulfónico (ii) y dicha una o más sales (iii) se recupera a partir de la primera fase líquida y se utiliza dicha mezcla acuosa recuperada para reponer dicha mezcla acuosa de alimentación, y uno o más disolventes orgánicos se recuperan de dicha segunda fase líquida y se utilizan dicho uno o más disolventes orgánicos recuperados para reponer dicho líquido de extracción.

45 Más específicamente, la mezcla acuosa de alimentación preferiblemente se reabastece al recuperar después de terminar el tratamiento térmico de dicha primera fase líquida una mezcla acuosa que comprende dicho ácido metano sulfónico (ii) y dicha una o más sales (iii), y agregar (i) dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa a dicha mezcla acuosa recuperada. Se observa que después del tratamiento térmico, las fracciones sin reaccionar de los eductos, furfural no extraído y los productos secundarios formados durante el tratamiento térmico pueden estar presentes en la primera fase líquida.

50 Más específicamente el líquido de extracción preferiblemente se reabastece al recuperar después de terminar el tratamiento térmico de dicha segunda fase líquida dicho uno o más disolventes orgánicos y preparar un líquido de extracción utilizando dicho uno o más disolventes orgánicos recuperados. Preferiblemente, dicho uno o más disolventes orgánicos en dicho líquido de extracción se seleccionan del grupo que consiste en disolventes que

tienen un punto de ebullición que está por debajo del punto de ebullición del furfural, de tal manera que dicho uno o más disolventes se puede separar de dicha segunda fase líquida mediante destilación.

5 Especialmente se prefiere un procedimiento de la invención en el que se combinan dos o más, preferiblemente todas las características preferidas descritas anteriormente con respecto a las condiciones de procesamiento de la biomasa que contiene celulosa, las condiciones del tratamiento térmico, la composición de la mezcla acuosa de alimentación y la composición del líquido de extracción y la recuperación de una mezcla acuosa que comprende ácido metano sulfónico (ii) y dicha una o más sales (iii) y/o la recuperación de uno o más disolventes orgánicos.

10 También se divulga en la presente memoria un procedimiento para obtener 5-(hidroximetil)furfural (en adelante denominado como HMF) de azúcares C6 (hexosas; aldohexosas y/o cetohehexosas), oligosacáridos que comprenden unidades de hexosa y/o polisacáridos que comprenden unidades de hexosa. Las hexosas adecuadas para la conversión a HMF por el procedimiento de la presente invención son (sin limitarse a ellas) fructosa, glucosa, manosa, galactosa, sorbosa o combinaciones de las mismas, más preferiblemente fructosa, glucosa o combinaciones de las mismas.

El procedimiento para producir HMF de acuerdo con la presente invención comprende las etapas de

15 - proporcionar una mezcla acuosa de alimentación que comprende:

(i) una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en hexosa, oligosacáridos que comprenden unidades de hexosa y polisacáridos que comprenden unidades de hexosa, en los que la hexosa o unidad de hexosa es preferiblemente fructosa o glucosa, preferiblemente una o más sustancias son fructosa, glucosa o combinaciones de las mismas,

20 (ii) ácido metanosulfónico

- poner en contacto dicha mezcla acuosa de alimentación con un líquido de extracción que comprende uno o más disolventes orgánicos, como se describe en la presente memoria, en el que dicho uno o más disolventes

- tienen una mayor solubilidad para HMF que dicha mezcla acuosa de alimentación y

25 - se seleccionan de tal manera que cuando dicha mezcla acuosa de alimentación se pone en contacto con dicho líquido de extracción se forman dos fases líquidas de separación, en la que en una primera fase líquida la concentración de agua es mayor que la concentración de dichos disolventes orgánicos y en una segunda fase líquida la concentración de dichos disolventes orgánicos es mayor que la concentración de agua

30 en el que dicha mezcla acuosa de alimentación comprende adicionalmente una o más sales (iii), como se describe en la presente memoria, en una concentración que es suficiente para reducir la solubilidad de HMF en la mezcla acuosa de alimentación y/o dichas sales (iii) se agregan después de que dicha mezcla acuosa de alimentación se pone en contacto con dicho líquido de extracción

35 - someter dicha mezcla acuosa de alimentación mientras que se pone en contacto con dicho líquido de extracción a un tratamiento térmico de tal manera que dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en hexosa, oligosacáridos que comprenden unidades de hexosa y polisacáridos que comprenden unidades de hexosa, en las que la hexosa o unidad de hexosa es preferiblemente fructosa o glucosa, se hacen reaccionar con HMF el cual se extrae de dicha mezcla acuosa de alimentación en dicho líquido de extracción.

Preferiblemente, dicho procedimiento comprende las etapas de

- proporcionar una mezcla acuosa de alimentación que comprende:

40 (i) una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en hexosa, oligosacáridos que comprenden unidades de hexosa y polisacáridos que comprenden unidades de hexosa, en las que la hexosa o unidad de hexosa es preferiblemente fructosa o glucosa, preferiblemente una o más sustancias son fructosa, glucosa o combinaciones de las mismas,

(i) ácido metanosulfónico

45 (iii) una o más sales, como se describe en la presente memoria, en una concentración que es suficiente para reducir la solubilidad de HMF en la mezcla acuosa de alimentación

- poner en contacto dicha mezcla acuosa de alimentación con un líquido de extracción que comprende uno o más disolventes orgánicos, como se describe en la presente memoria, en la que dicho uno o más disolventes

- tienen una mayor solubilidad para HMF que dicha mezcla acuosa de alimentación y

50 - se seleccionan de tal manera que cuando dicha mezcla acuosa de alimentación se pone en contacto con dicho líquido de extracción se forman dos fases líquidas de separación, en la que en una primera fase líquida la

concentración de agua es mayor que la concentración de dichos disolventes orgánicos y en una segunda fase líquida la concentración de dichos disolventes orgánicos es mayor que la concentración de agua

5 - someter dicha mezcla acuosa de alimentación mientras que se pone en contacto con dicho líquido de extracción a un tratamiento térmico de tal manera que dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en hexosa, oligosacáridos que comprenden unidades de hexosa y polisacáridos que comprenden unidades de hexosa, en la que la hexosa o unidad de hexosa es preferiblemente fructosa o glucosa, se hacen reaccionar con HMF el cual se extrae de dicha mezcla acuosa de alimentación en dicho líquido de extracción, como se describe en la presente memoria.

10 Preferiblemente, en dicho procedimiento la mezcla acuosa de alimentación que comprende una o más hexosas, oligosacáridos que comprenden una o más unidades de hexosa y polisacáridos que comprenden una o más unidades de hexosa o combinaciones de los mismos también comprenden xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa, o combinaciones de los mismos, preferiblemente en los que la xilosa o unidad xilosa se convierte a furfural y una o más hexosa o unidad de hexosa se convierte a HMF. Preferiblemente, cualquier furfural producido se convierte a HMF en etapas adicionales.

15 Ejemplos

En una serie básica de experimentos (tablas 1-6 a continuación) se utilizó xilosa cristalina pura como el educto. Las soluciones ácidas del educto se prepararon al disolver aproximadamente 250 mg de xilosa en una solución acuosa de ácido metanosulfónico (MSA) en un recipiente de reacción equipado con un agitador magnético.

20 Para experimentos de comparación, se prepararon soluciones ácidas al disolver muestras de xilosa cristalina en una solución acuosa que comprenden ácido sulfúrico.

La concentración de xilosa y ácido (ya sea ácido metanosulfónico o ácido sulfúrico) en dichas soluciones ácidas del educto se indica para cada muestra en las tablas 1 a 6 a continuación.

25 A dichas soluciones ácidas del educto, se agregaron una o más sales seleccionadas del grupo que consiste en cloruro de sodio, metanosulfonato de sodio y yoduro de sodio en las cantidades indicadas para cada muestra en las tablas 1-6 a continuación. Para experimentos de comparación, a algunas muestras de soluciones ácidas de educto no se les añadió sal.

Las soluciones acuosas que comprenden xilosa como el educto, ya sea ácido sulfúrico o metanosulfónico y sin sal adicional o una o más sales seleccionadas del grupo que consiste en cloruro de sodio, metanosulfonato de sodio y yoduro de sodio, se utilizaron como mezclas acuosas de alimentación para la producción de furfural.

30 Después de que se disolvieron las sales agregadas, la mezcla acuosa de alimentación en cada recipiente de reacción se superpuso con una cantidad de metil-tetrahidrofurano (Me-THF) como el líquido de extracción especificado en las tablas 1-6 a continuación.

35 Los recipientes de reacción se colocaron en un aparato de microondas y las muestras se sometieron a un tratamiento térmico al calentar a las temperaturas objetivo indicadas para cada muestra en las tablas 1 a 6 a continuación y manteniendo las muestras a la temperatura objetivo a una presión de 1600 kPa para una duración (tiempo de retención) indicada para cada muestra en las tablas 1-6 a continuación. El tiempo para alcanzar la temperatura objetivo fue de 48 segundos, a partir de 20 °C.

40 Después de terminación del tratamiento térmico a la temperatura objetivo, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente por medio de un chorro de aire a presión. Se separaron la fase acuosa (primera fase líquida) y la fase del líquido de extracción (segunda fase líquida), y se determinó su peso respectivo y las concentraciones respectivas de xilosa y furfural se analizaron por medio de HPLC.

El grado de conversión de la xilosa, así como el rendimiento y la selectividad respectiva al furfural se dan en las tablas 1 a 6 a continuación.

Tabla 1

Muestra No.	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura objetivo [°C]	160	160	160	160	170	170	170
tiempo de retención a temperatura objetivo [min]	5	5	10	10	5	5	10
Alimentación de xilosa en %	5	5	5	5	5	5	5
Clase de ácido	MSA	H2SO4	MSA	H2SO4	MSA	H2SO4	MSA
concentración de ácido en % en peso	2	2	2	2	2	2	2
Peso de Me-THF superpuesto [mg]	10004	9989	9993	10005	10007	9997	10010
Grado de conversión de xilosa [%]	70,7	61,49	76,3	83,98	89,2	86,87	100
rendimiento de furfural [%]	40,1	40,35	49,5	58,43	56,9	56,55	64,2
selectividad para furfural [%]	56,7	65,62	64,8	69,57	63,8	65,1	64,2

Tabla 2

Muestra No.	8	9	10	11	12	13
Temperatura objetivo [°C]	160	160	160	160	170	170
tiempo de retención a temperatura objetivo [min]	5	5	10	10	5	5
Carga de xilosa en %	5	4,81	5	4,81	5	4,77
Clase de ácido	MSA	H2SO4	MSA	H2SO4	MSA	H2SO4
concentración de ácido en % en peso	2	2	2	2	2	2
Peso de Me-THF superpuesto [mg]	10004	10003	9998	9989	9999	9992
Cantidad de NaCl agregado [mg]	508	507	513	505	509	502
Grado de conversación de xilosa [%]	87,2	88,21	93,5	100	100	100
rendimiento de furfural [%]	63,8	63,48	69,8	67,34	66,58	70,01
selectividad para furfural [%]	73,1	71,97	74,6	67,34	66,58	70,01

Tabla 3

Muestra No.	14	15	16	17	18
Temperatura objetivo [°C]	180	180	180	180	180
Duración de retención a temperatura objetivo [min]	5	5	5	5	5
Alimentación de xilosa en %	4,8	4,75	4,82	4,83	4,75
Clase de ácido	MSA	MSA	MSA	MSA	MSA
concentración de ácido en % en peso	2	2	2	2	2
Peso de Me-THF superpuesto [mg]	10014	10019	10016	10001	10001
Cantidad de NaCl agregado [mg]	507	401	252	253	0
Cantidad de NaI agregada [mg]	0	102	250	0	0
Cantidad de metanosulfonato de Na agregado [mg]	0	0	0	251	250
Grado de conversación de xilosa [%]	100	94,6	95,2	95,5	82,1
rendimiento de furfural [%]	36,4	68,1	73,7	76,5	56,4
selectividad para furfural [%]	36,4	72	77,5	80,1	68,68

5

Tabla 4

Muestra No.	19	20	21	22	23	24
Temperatura objetivo [°C]	180	180	160	160	160	160
tiempo de retención a temperatura objetivo [min]	5	5	5	5	5	5
Alimentación de xilosa en %	4,8	4,9	5	5	5	5
Clase de ácido	MSA	H2SO4	MSA	H2SO4	MSA	H2SO4
concentración de ácido en % en peso	2	2	4	4	6	6
Peso de Me-THF superpuesto [mg]	10008	10010	10013	10023	10037	10016
Cantidad de NaCl agregado [mg]	254,8	253,7	252,6	254	256	250,4
Cantidad de metanosulfonato de Na agregado [mg]	251	252,4	258,7	250,5	257,6	255,1
Grado de conversación de xilosa [%]	97,3	99,4	66,5	73,8	88	84,4
rendimiento de furfural [%]	79,8	83	59,8	52,7	62,3	63,9
selectividad para furfural [%]	82	83,5	90	71,4	70,8	75,8

Tabla 5

Muestra No.	25	26
Temperatura objetivo [°C]	180	180
tiempo de retención a temperatura objetivo [min]	5	5
Alimentación de xilosa en %	4,8	4,9
Clase de ácido	MSA	MSA
concentración de ácido en % en peso	2	2
Peso de Me-THF superpuesto [mg]	7030	4002
Cantidad de NaCl agregado [mg]	263,1	254,9
Cantidad de metanosulfonato de Na agregado [mg]	250,4	251,5
Grado de conversación de xilosa [%]	94,7	93,8
Rendimiento de furfural [%]	75,2	70,1
selectividad para furfural [%]	79,3	74,7

Tabla 6

Muestra No.	27	
Temperatura objetivo [°C]	180	en cada tratamiento térmico
tiempo de retención a temperatura objetivo [min]	5	en cada tratamiento térmico
Alimentación de xilosa en %	4,82	Nuevamente agregado antes de cada tratamiento térmico
Clase de ácido	MSA	
concentración de ácido en % en peso	2	
Peso de Me-THF superpuesto [mg]	10000	Nuevamente agregado antes de cada tratamiento térmico
Concentración de NaCl [mg]	258	
Cantidad de metanosulfonato de Na agregado [mg]	251	
Grado de conversación de xilosa [%]	98,53	
rendimiento de furfural [%]	76,42	
selectividad para furfural [%]	77,56	

5 En una primera serie de pruebas (tabla 1, muestras 1-7), se estudió la producción de furfural a partir de mezclas acuosas de alimentación que comprenden ácido metanosulfónico o ácido sulfúrico. No se agregó sal a la mezcla de alimentación. Sin una influencia significativa del tipo de ácido, a una temperatura objetivo de 160 °C y un tiempo de retención de 5 minutos (muestras 1 y 2), el rendimiento con respecto al furfural es bastante bajo. El aumento del tiempo de retención desde 5 hasta 10 minutos resulta en alguna mejora (muestras 3 y 4). El aumento de la temperatura objetivo a 170 °C (muestras 5 y 6) da como resultado una mejora más significativa (en comparación con las muestras 1 y 2) del rendimiento y la selectividad con respecto al furfural cuando se utiliza ácido metanosulfónico en lugar de ácido sulfúrico. Se supone que la menor mejora en el caso del ácido sulfúrico se debe a la formación de productos secundarios por sulfonación y coquización.

15 En una segunda serie de pruebas (tabla 2, muestras 8-13), se estudió la producción de furfural a partir de mezclas acuosas de alimentación que comprenden cloruro de sodio y cualquiera de ácido metanosulfónico o ácido sulfúrico. En cada prueba, se incrementó el rendimiento y selectividad con respecto al furfural, en comparación con la prueba correspondiente bajo condiciones idénticas (con la excepción de la ausencia de cloruro de sodio) en la tabla 1, con la excepción de las pruebas a una temperatura de retención de 170° (muestras 12 y 13) el rendimiento y selectividad con respecto al furfural son mayores cuando se utiliza ácido metanosulfónico en lugar de ácido sulfúrico. De acuerdo con lo anterior, cuando se utiliza ácido metano sulfónico en combinación con cloruro de sodio, la reacción se puede realizar a una menor temperatura con mayor rendimiento y selectividad.

25 En una tercera serie de pruebas (tabla 3, muestras 14-18), la producción de furfural a partir acuosas de mezclas de alimentación que comprenden ácido metanosulfónico y una o más sales seleccionadas del grupo que consiste en cloruro de sodio, metanosulfonato de sodio y yoduro sodio se estudió. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se utiliza una combinación de ya sea cloruro de sodio y yoduro de sodio o de cloruro de sodio y metanosulfonato de sodio en una relación en peso de alrededor de 1:1. Sin embargo, es menos preferible el yoduro de sodio porque existe un riesgo de oxidación no deseada de yoduro al yodo.

30 En una cuarta serie de pruebas (tabla 4, muestras 19-24), se estudia la producción de furfural a partir de mezclas acuosas de alimentación que comprenden la combinación de sal preferida identificada en la tercera serie de pruebas (cloruro de sodio y metanosulfonato de sodio en una relación en peso de alrededor de 1:1) en combinación con cualquiera de ácido metanosulfónico o ácido sulfúrico, en la que se varía la concentración de ácido y la temperatura objetivo. A una temperatura objetivo de 180 °C y una concentración de ácido de 2 % en peso (muestras 19 y 20), los resultados son similares, independiente de la clase de ácido utilizado. La reducción de la temperatura objetivo a 160 °C con aumento simultáneo de la concentración de ácido resulta en reducción significativa del grado de conversación de xilosa y del rendimiento de furfural (muestras 21 y 22). Sin embargo, con el ácido metanosulfónico se obtienen mejor rendimiento y selectividad con respecto al furfural que con ácido sulfúrico. El aumento adicional de la concentración de ácido a 160 °C resulta en un aumento del grado de conversación de xilosa y el rendimiento de furfural (muestras 23 y 24). Pero la selectividad con respecto al furfural se reduce con ácido metanosulfónico (muestra 23) Por lo tanto, con una solución acuosa de alimentación que comprende cloruro de sodio y metanosulfonato de sodio en una relación en peso de alrededor de 1:1, el aumento de la temperatura tiene un efecto más positivo que el aumento de la concentración de ácido y la adición de una o más sales (iii).

45 En una quinta serie de pruebas (tabla 5, muestras 25 y 26), se estudia la producción de furfural a partir de mezclas acuosas de alimentación que comprenden la combinación de sal preferida identificada en la tercera serie de pruebas (cloruro de sodio y metanosulfonato de sodio en una relación en peso de alrededor de 1:1) en combinación con ácido metanosulfónico con cantidad reducida de líquido de extracción. El rendimiento y selectividad con respecto al furfural son algo más bajos que en la muestra 19 (véase tabla 4) la cual se procesó bajo condiciones idénticas con la

excepción de la cantidad de líquido de extracción. Una menor cantidad de líquido de extracción resulta en eliminación menos eficiente del furfural formado de la mezcla acuosa de alimentación. Sin embargo, la influencia en la reducción de la cantidad de líquido de extracción no es tan significativa como la influencia de otros parámetros como la temperatura y concentración de ácido.

5 En una sexta serie de pruebas (tabla 6, muestra 27), se estudió si a partir de la fase líquida acuosa se puede recuperar una mezcla acuosa que comprende ácido metano sulfónico, cloruro de sodio y metanosulfonato de sodio y utilizar para reponer la mezcla acuosa de alimentación. Para esta prueba, se preparó una mezcla acuosa de alimentación y se trató de acuerdo con los parámetros dados en la tabla 6. Después de terminar el tratamiento térmico y enfriar, la fase del líquido de extracción se separó de la fase acuosa y se almacenó. Se agregó xilosa a la
10 fase acuosa, se superpuso metiltetrahidrofurano fresco y se llevó a cabo un segundo tratamiento térmico bajo condiciones idénticas como el tratamiento térmico precedente. De nuevo, después de terminar el tratamiento térmico y enfriamiento, la fase del líquido de extracción se separó de la fase acuosa y se almacenó. Se agregó xilosa a la fase acuosa, se superpuso metiltetrahidrofurano fresco y se llevó a cabo un tercer tratamiento térmico bajo condiciones idénticas como los tratamientos térmicos precedentes. Después de finalización del tercer tratamiento
15 térmico y enfriamiento, la fase del líquido de extracción se separó de la fase acuosa. Se determinó el peso respectivo de la fase acuosa después del tercer tratamiento térmico y de las fases de líquido de extracción combinadas y las respectivas concentraciones de xilosa y furfural en la fase acuosa después del tercer tratamiento térmico y en las fases de líquido de extracción combinadas se analizaron por medio de HPLC. Los resultados mostraron que después de terminar el tratamiento térmico desde la fase acuosa una mezcla acuosa que comprende
20 ácido metano sulfónico, cloruro de sodio y metanosulfonato de sodio se puede recuperar y utilizar para reponer la mezcla acuosa de alimentación sin comprometer el rendimiento y selectividad con respecto al furfural.

En un experimento adicional, se utilizó un hidrolizado de biomasa que contenía xilosa a partir del tratamiento previo ácido de material de lignocelulosa que contenía xilosa como el educto. Utilizando dicho residuo sólido liofilizado como educto, se preparó una solución acuosa ácida al disolver una cantidad de 250 mg de residuo sólido en 5 g de una solución acuosa de ácido metanosulfónico al 2 % en peso. Se transfirieron 5,25 g de esta solución acuosa ácida del residuo sólido a un recipiente de reacción, y se agregaron 250 mg de cloruro de sodio y 250 mg de metanosulfonato de sodio para obtener una mezcla acuosa de alimentación. El contenido de xilosa en el residuo seco fue de 43,5 % en peso (según lo determinado por HPLC).

Después de que se disolvieron las sales agregadas, la mezcla acuosa de alimentación en el recipiente de reacción se superpuso con una cantidad de 10 g de metil-tetrahidrofurano (Me-THF) como líquido de extracción.

El recipiente de reacción se colocó en un aparato de microondas y la muestra se sometió a un tratamiento térmico al calentar a una temperatura objetivo de 180 °C y manteniendo la muestra a la temperatura objetivo a una presión de 1600 kPa durante una duración de cinco minutos. El tiempo para alcanzar la temperatura objetivo fue de 48 segundos, a partir de 20 °C.

Después de completar el tratamiento térmico a la temperatura objetivo, la muestra se enfrió por medio de un chorro de aire presurizado. La fase acuosa y la fase del líquido de extracción se separaron, y se determinó su peso respectivo y las concentraciones respectivas de xilosa y furfural se analizaron por medio de HPLC.

El rendimiento de furfural con respecto al residuo sólido utilizado fue del 34 %, mientras que el rendimiento basado en el contenido real de xilosa del residuo sólido fue del 78 %, que es similar al resultado obtenido bajo condiciones comparables con la xilosa cristalina como el educto. De acuerdo con lo anterior, el procedimiento de la invención es adecuado para utilizar como material de partida una mezcla acuosa que comprende una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa obtenidas directamente mediante el procesamiento de biomasa que contiene celulosa, preferiblemente lignocelulosa, sin purificación adicional.

45

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de furfural

que comprende las etapas de

- proporcionar una mezcla acuosa de alimentación que comprende:

5 (i) una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa

(ii) ácido metanosulfónico

(iii) una o más sales en las que la concentración total de (iii) dicha una o más sales está en el intervalo desde 0,5 % en peso hasta 20 % en peso en base al peso total de dicha mezcla acuosa de alimentación,

10 - poner en contacto dicha mezcla acuosa de alimentación con un líquido de extracción que comprende uno o más disolventes orgánicos, en lo que dicho uno o más disolventes

- tienen una mayor solubilidad para furfural que dicha mezcla acuosa de alimentación y

15 - se seleccionan de tal manera que cuando dicha mezcla acuosa de alimentación se pone en contacto con dicho líquido de extracción se forman dos fases líquidas de separación, en la que en una primera fase líquida la concentración de agua es mayor que la concentración de dichos disolventes orgánicos y en una segunda fase líquida la concentración de dichos disolventes orgánicos es mayor que la concentración de agua

20 - someter dicha mezcla acuosa de alimentación mientras que se pone en contacto con dicho líquido de extracción a un tratamiento térmico de tal manera que dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa se hacen reaccionar con furfural el cual se extrae de dicha mezcla acuosa de alimentación en dicho líquido de extracción.

2. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que

25 la etapa de tratamiento térmico se lleva a cabo de tal manera que 80 % en peso o más, preferiblemente 90 % en peso o más de dicha una o más sales (iii) proporcionadas en la mezcla acuosa de alimentación pueden ser recuperados.

3. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que

30 (iii) dicha una o más sales se seleccionan del grupo que consiste en sales que comprenden un catión seleccionado del grupo que consiste en cationes de metales de los grupos I y II y un anión seleccionado del grupo que consiste en cloruro, bromuro, yoduro, metanosulfonato, toluensulfonato, fosfato, tetrafluoroborato, trifluormetansulfonato, acetato y nitrato.

4. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que

la mezcla acuosa de alimentación comprende dos o más sales (iii), dichas dos o más sales preferiblemente comprenden

35 - una sal seleccionada del grupo que consiste en cloruros de metales alcalinos

y

- una sal seleccionada del grupo de sales de metales alcalinos de ácido metanosulfónico.

5. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que en dicha mezcla acuosa de alimentación

40 - la concentración total de (i) dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa está en el intervalo desde 1 % en peso hasta 70 % en peso, preferiblemente desde 10 % en peso hasta 40 % en peso

y/o

45 - la concentración de (ii) ácido metanosulfónico está en el intervalo desde 0,1 % en peso hasta 5 % en peso, preferiblemente desde 1 % en peso hasta 3 % en peso

y/o

- la concentración total de (iii) dicha una o más sales está en el intervalo desde 5 % en peso hasta 15 % en peso,

en el que la concentración en cada caso es en base al peso total de dicha mezcla acuosa de alimentación.

5 6. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que en dicha mezcla acuosa de alimentación la concentración total de células de levadura es 120×10^6 células/ml o menos, preferiblemente 100×10^6 células/ml o menos, adicional y preferiblemente 80×10^6 células/ml o menos, más preferiblemente 60×10^6 células/ml o menos, especialmente preferible 10×10^6 células/ml o menos y aún más preferiblemente 5×10^6 células/ml o menos.

10 7. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho uno o más disolventes orgánicos en dicho líquido de extracción se seleccionan del grupo que consiste en disolventes que tienen un punto de ebullición que está por debajo del punto de ebullición del furfural en el que en cada caso el punto de ebullición es el punto de ebullición a una presión de 1000 hPa.

15 8. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que en dicho líquido de extracción dicho uno o más disolventes se seleccionan del grupo que consiste en tetrahidrofurano, tetrahidrofurano de metilo y tetrahidrofurano de dimetilo.

20 9. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que en la etapa de poner en contacto dicha mezcla acuosa de alimentación con dicho líquido de extracción la relación en peso de dicha mezcla acuosa de alimentación respecto dicho líquido de extracción está en el intervalo desde 95:5 hasta 5:95, preferiblemente desde 60:40 hasta 50:50.

10. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el tratamiento térmico de la mezcla acuosa de alimentación en contacto con el líquido de extracción se lleva a cabo

- a una temperatura en el intervalo desde 80 °C hasta 250 °C preferiblemente desde 130 °C hasta 220 °C, adicional y preferiblemente desde 150 °C hasta 180 °C

25 - a una presión en el intervalo desde 100 kPa hasta 3000 kPa, preferiblemente desde 1000 hasta 2500 kPa
- para una duración desde 1 segundo hasta 6 horas, preferiblemente desde 5 segundos hasta 3 horas, adicional y preferiblemente desde 100 segundos hasta 30 minutos, aún más preferiblemente desde 100 segundos hasta 300 segundos

30 en el que la presión y la temperatura se seleccionan de tal manera que se mantienen dichas primera y segunda fases líquidas coexistentes.

11. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende adicionalmente las etapas de

- procesar biomasa que contiene celulosa, preferiblemente lignocelulosa, de tal manera que se forman dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa, y

35 - preparar dicha mezcla acuosa de alimentación que comprende:

(i) dichas una o más sustancias formadas, seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa

(ii) ácido metanosulfónico

40 (iii) una o más sales en las que la concentración total de (iii) dicha una o más sales está en el intervalo desde 0,5 % en peso hasta 20 % en peso en base al peso total de dicha mezcla acuosa de alimentación.

45 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que en dicha etapa de procesamiento de biomasa que contiene celulosa una mezcla de tratamiento que comprende biomasa que contiene celulosa, agua y ácido metanosulfónico se somete a una temperatura en el intervalo desde 100 °C a 210 °C, preferiblemente desde 130 °C hasta 195 °C, adicional y preferiblemente desde 150 °C hasta 180 °C, a una presión en el intervalo desde 100 hasta 3000 kPa preferiblemente desde 1000 hasta 2000 kPa en el que la presión se selecciona de tal manera que al menos una parte del agua está en el estado líquido.

13. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende adicionalmente después de terminar el tratamiento térmico una o ambas de las etapas de

- recuperar de la primera fase líquida una mezcla acuosa que comprende ácido metano sulfónico (ii) y dicha una o más sales (iii) y utilizar dicha mezcla acuosa recuperada para reponer dicha mezcla acuosa de alimentación

y/o

5 - recuperar de dicha segunda fase líquida dicho uno o más disolventes orgánicos y utilizar dicho uno o más disolventes orgánicos recuperados para reponer dicho líquido de extracción.

14. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que

- la mezcla acuosa de alimentación comprende

10 (i) dicha una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en xilosa, oligosacáridos que comprenden unidades de xilosa y polisacáridos que comprenden unidades de xilosa en una concentración total desde 1 a 70 % en peso, preferiblemente desde 10 % en peso hasta 40 % en peso

(ii) ácido metanosulfónico en una concentración desde 0,1 hasta 5 % en peso, preferiblemente desde 1 % en peso hasta 3 % en peso

15 (iii) ambas sales se seleccionan del grupo que consiste en cloruro de sodio y metanosulfonato de sodio, en las que concentración total de cloruro de sodio y metanosulfonato de sodio está en un intervalo desde 0,5 desde 20 % en peso, preferiblemente desde 5 % en peso hasta 15 % en peso y la relación en peso de cloruro de sodio respecto metanosulfonato de sodio está en el intervalo desde 10:1 a 1:10, preferiblemente desde 5:1 a 1:5; más preferiblemente desde 2:1 a 1:2, especialmente preferible desde 1,5:1 a 1:1,5 y aún más preferiblemente desde 1,2:1 a 1:1,2,

20 en el que la concentración en cada caso es en base al peso total de la mezcla acuosa de alimentación;

- el líquido de extracción consiste en tetrahidrofurano de metilo y opcionalmente uno o más constituyentes adicionales;

25 - en la etapa de poner en contacto dicha mezcla acuosa de alimentación y dicho líquido de extracción la relación en peso de dicha mezcla acuosa de alimentación respecto dicho líquido de extracción está en el intervalo desde 95:5 hasta 5:95, preferiblemente desde 60:40 hasta 50:50,

- el tratamiento térmico la mezcla acuosa de alimentación en contacto con el líquido de extracción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo desde 130 °C hasta 220 °C, preferiblemente desde 150 °C hasta 180 °C para una duración desde 1 a 10 minutos a una presión en el intervalo desde 1200 kPa hasta 2000 kPa,

30 en el que la presión y la temperatura se seleccionan de tal manera que dicha primera y segunda fases líquidas coexistentes se mantienen.

15. Uso de ácido metanosulfónico en un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.