

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 825**

51 Int. Cl.:

C12P 19/02 (2006.01)

C12P 19/04 (2006.01)

C13K 1/02 (2006.01)

D21C 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2016 E 16425038 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3241907**

54 Título: **Proceso para producir un bio-producto**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.06.2019

73 Titular/es:
**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI) , IT**

72 Inventor/es:
**RIVA, DANIELE y
GIORDANO, DARIO**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 717 825 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

Proceso para producir un bio-producto

Antecedentes

5 Los productos bioquímicos y biocombustibles hechos mediante el uso de procesos de segunda generación fermentan glucosa, un carbohidrato simple C6, derivada de la celulosa (glucanos) de una biomasa lignocelulósica, a diferencia de los procesos de primera generación que fermentan la glucosa derivada de almidón.

10 Se sabe que los carbohidratos C6 de las biomásas lignocelulósicas no son fácilmente accesibles a las enzimas, y necesitan un pretratamiento para incrementar la accesibilidad de los glucanos para la hidrólisis enzimática. En general, este pretratamiento implica una explosión por vapor para abrir las células de la biomasa lignocelulósica y hacer que los glucanos sean más accesibles en las etapas posteriores de hidrólisis enzimática y fermentación.

También se sabe que las biomásas lignocelulósicas contienen hemicelulosa o xilanos (carbohidratos C5), y que los xilanos de la hemicelulosa se degradan a las temperaturas usadas para la explosión por vapor de la biomasa lignocelulósica.

15 El documento WO 2009/108773, titulado SYSTEM AND METHOD FOR PRE-EXTRACTION OF HEMICELLULOSE THROUGH USING A CONTINUOUS PREHYDROLYSIS AND STEAM EXPLOSION PRETREATMENT PROCESS, enseña este conocimiento convencional indicando que "las altas presiones y/o las altas temperaturas son típicas en los pretratamientos usados para generar alcoholes, p.ej. etanol, a partir de materias primas celulósicas. En estos pretratamientos convencionales, algunos carbohidratos C5 se convierten en componentes que inhiben la fermentación alcohólica de los carbohidratos C6 en la etapa de fermentación tras el pretratamiento. La eliminación de estos componentes inhibidores, tales como aldehídos (p.ej. HMF, furfural, y formaldehído), compuestos fenólicos monoméricos (p.ej., vainillina y aldehído coniferílico), ácidos, (p.ej., ácido fórmico) y otros inhibidores debería incrementar la producción de alcohol en la etapa de fermentación de C6 tras el pretratamiento".

25 La separación de los carbohidratos C5 de la biomasa lignocelulósica no es nueva. Por ejemplo, el documento US 2.516.833, publicado el 1 de agosto de 1950, enseña la hidrólisis de la biomasa lignocelulósica a baja temperatura para recuperar las pentosas (carbohidratos C5), seguido del procesamiento a una temperatura mayor para recuperar las hexosas (carbohidratos C6). La industria ha seguido usando esta aproximación hasta la actualidad.

30 La solución propuesta por el documento WO 2009/108773 utiliza el proceso de dos etapas muy conocido en el que la biomasa lignocelulósica se calienta en condiciones suaves para hidrolizar y disolver la hemicelulosa de la materia prima. La hemicelulosa se disuelve en un líquido para extraer los carbohidratos C5 antes de que la materia prima fluya hacia un segundo reactor presurizado para calentar la celulosa restante de la materia prima. El documento WO 2009/108773 indica que después de "haberlos separado de la materia prima del tanque, los carbohidratos C5 de la hemicelulosa se pueden convertir mediante procesos convencionales en xilosa para el uso como aditivos alimentarios, biogás mediante fermentación aerobia y anaerobia, metil-furano mediante oxigenación de alto octanaje, y un carbohidrato acuoso para la conversión en alcoholes, tales como etanol".

35 Este proceso convencional de dos etapas representa el estado actual de la técnica de procesamiento de biomásas lignocelulósicas. El documento WO 2010/113129 describe datos que apoyan el beneficio de eliminar la hemicelulosa antes de la explosión por vapor. Por ejemplo, se sometió a Arundo Donax a explosión por vapor con y sin eliminación de la hemicelulosa. Cuando se elimina la hemicelulosa, solamente un 1,3% de los xilanos presentes en la materia prima se degradan hasta compuestos inhibidores (Ejemplo 5) con el pretratamiento, mientras en el proceso de explosión por vapor sin eliminación de la hemicelulosa, un 19,3% (Ejemplo 1) y 63,8% (Ejemplo 2) de los xilanos se degradan hasta compuestos inhibidores.

45 De hecho, Bertil Stromberg, un inventor del documento WO 2009/108773, apoya la interpretación de la industria de que es técnicamente imposible procesar simultáneamente C5s y C6s sin producir inhibidores significativos en su declaración a la Oficina de Patentes de Estados Unidos de 2016. En esa declaración, indica que "como se discutió en la patente 512 [la patente de US que reivindicó prioridad del documento WO 2009/108773], la hemicelulosa (que es principalmente carbohidratos de 5 carbonos, también denominados en la patente 512 "carbohidratos C5") se disuelve y se hidroliza mediante la reacción de hidrólisis en el primer reactor presurizado. Los carbohidratos C5 generados en el primer reactor presurizado se extraen lavando y escurriendo la materia prima. Si no se lavan y escurren de la materia prima, los carbohidratos C5 seguirían estando en la materia prima y se degradarían en el segundo reactor, y formarían inhibidores potenciales para las etapas posteriores de hidrólisis enzimática y/o fermentación".

Como es fácilmente evidente, los procesos de dos etapas requieren al menos dos reactores diferentes, diferentes sistemas de manipulación y recuperación, y son de diseño mucho más complicado y más caros que un único reactor.

55 Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso de pretratamiento que proporcione tanto una accesibilidad elevada a los glucanos como una recuperación elevada de los xilanos (es decir, poca degradación de xilanos) sin separar los

xilanos de la biomasa lignocelulósica, y así evitar los diseños y esquemas complejos de los últimos 66 años de propuestas y conocimiento convencional de la técnica anterior.

Sumario

5 Se describe un proceso para producir un bio-producto a partir de una biomasa lignocelulósica compuesta por una cantidad total de xilanos, una cantidad total de glucanos, una cantidad total de lignina, y agua. El proceso comprende las etapas de: introducir la biomasa lignocelulósica, una cantidad total de gas, y vapor en un reactor presurizado de un conjunto de reactor presurizado que funciona de manera continua en condiciones que permiten tener un espacio de cabeza de vapor en el reactor presurizado, en el que una porción del vapor se condensa sobre la biomasa lignocelulósica dentro del reactor presurizado; mantener la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado a una presión de la biomasa lignocelulósica mayor de 10 bares durante un tiempo de permanencia de 0,5 minutos a 120 minutos, a una temperatura del espacio de cabeza de vapor en un intervalo de 130 °C a 230 °C, en el que la presión de la biomasa lignocelulósica es al menos 1 bar mayor que una presión de equilibrio del vapor puro a la temperatura del espacio de cabeza de vapor; refinar la biomasa lignocelulósica liberando rápidamente la presión de la biomasa lignocelulósica mientras se descarga la biomasa lignocelulósica del conjunto de reactor presurizado para crear una biomasa lignocelulósica pretratada; hidrolizar al menos una porción de los glucanos hasta una cantidad de glucosa; y convertir al menos una porción de la cantidad de glucosa en el bio-producto.

También se describe que la biomasa lignocelulósica puede comprender además un aire atrapado, y que al menos una porción del gas puede ser el aire atrapado introducido en el reactor presurizado como parte de la biomasa lignocelulósica.

20 Se describe además que el proceso puede comprender además una etapa de separación de xilanos, en la que se separan menos del 15% de la cantidad total de xilanos de la biomasa lignocelulósica antes de la introducción en el reactor presurizado.

También se describe que el proceso puede no comprender una etapa de separación de xilanos antes de la introducción en el reactor presurizado.

25 Se describe además que el proceso puede comprender además una etapa de remojo, en la que la biomasa lignocelulósica se remoja en un líquido compuesto de agua antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado.

También se describe que el proceso puede comprender además una etapa de aireación, en la que la biomasa lignocelulósica se airea después de la etapa de remojo exponiendo la biomasa lignocelulósica al aire.

30 Se describe además que la biomasa lignocelulósica se puede comprimir a una temperatura de compresión en un intervalo de 25 °C a menos de 100 °C antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado.

También se describe que el reactor presurizado tiene un volumen de reactor presurizado, y el espacio de cabeza de vapor tiene un volumen de espacio de cabeza de vapor que puede ser de entre un 5% y un 80% del volumen del reactor presurizado.

35 Se describe además que la presión de la biomasa lignocelulósica se puede seleccionar de forma que la etapa de refinado hace explotar por vapor la biomasa lignocelulósica.

También se describe que la temperatura del espacio de cabeza de vapor y el tiempo de permanencia se pueden controlar de forma que se recupera más del 65% de la cantidad total de xilanos de la biomasa lignocelulósica pretratada.

40 Se describe además que la presión de la biomasa lignocelulósica se puede controlar de forma que la biomasa lignocelulósica pretratada comprende una cantidad de glucanos accesibles, y la cantidad de glucanos accesibles en la biomasa lignocelulósica pretratada respecto de la cantidad total de glucanos en la biomasa lignocelulósica pretratada es mayor del 80%.

Descripción Detallada

45 Este proceso inventado se basa en el descubrimiento de que los carbohidratos C5 (xilanos) no se tienen que extraer de la biomasa lignocelulósica antes de la explosión por vapor cuando se añade un gas a la fase de vapor. Como se demuestra en la sección experimental, la adición de un gas a la fase de vapor incrementa la presión total usada para explotar por vapor la biomasa lignocelulósica, y reduce simultáneamente la temperatura a la temperatura de vapor en equilibrio a la presión parcial del vapor. De esta manera, la explosión por vapor se lleva a cabo a una temperatura que minimiza la degradación de los carbohidratos C5 (es decir, se forman muy pocos inhibidores), y la explosión por vapor también se lleva a cabo a una presión lo suficientemente elevada para hacer que los carbohidratos C6 (glucanos) sean accesibles a las enzimas. De esta manera, se elimina el primer reactor presurizado de los sistemas de dos etapas, y el consumo de vapor se reduce drásticamente.

También se ha descubierto que eliminando la primera etapa de calentamiento de la técnica anterior, el aire (un gas) que entra en el proceso de explosión por vapor con la biomasa lignocelulósica se puede proporcionar en cantidades suficientes para llevar a cabo el proceso. Esto es sorprendente, ya que la eliminación del aire antes del tratamiento térmico de la biomasa lignocelulósica se enseña casi universalmente en la técnica anterior, que varía desde los libros de texto hasta las patentes sobre papel/pasta de papel. Por ejemplo, según el documento US 4.427.453 de Reitter, 1984, se debe usar un digestor tubular continuo con un alimentador de tornillo sin fin porque "mediante el uso del alimentador de tornillo sin fin es posible inyectar en el espacio de reacción de alta presión del digestor básicamente el material triturado, básicamente libre de líquido en exceso, y lo que es más importante, básicamente libre de inclusiones de aire, que son desventajas para la hidrólisis", y "se debería recalcar que un punto esencial del proceso es que con el uso de una prensa de tornillo sin fin es posible eliminar casi un 100% del aire, que es extremadamente perjudicial para la hidrólisis, de la biomasa troceada, antes de la entrada en el digestor".

Al contrario de las enseñanzas de la técnica anterior y el conocimiento convencional, los inventores han descubierto que al no eliminar el aire de la biomasa se puede introducir suficiente aire en el sistema para reducir las temperaturas del reactor y mantener las presiones elevadas necesarias para el procesamiento simultáneo de xilanos y glucanos, para recuperar una gran cantidad de carbohidratos C5 (xilanos) y explotar por vapor la biomasa lignocelulósica para proporcionar una accesibilidad extremadamente elevada de los carbohidratos C6 (glucanos) para las enzimas durante la etapa posterior de hidrólisis enzimática.

El proceso inventado es un proceso para producir un bio-producto a partir de una biomasa lignocelulósica. El proceso tiene al menos un reactor presurizado que funciona continuamente. Funcionar continuamente, o, de manera alternativa, funcionar de una manera continua, significa que la biomasa lignocelulósica está entrando en el reactor presurizado mientras al mismo tiempo se está extrayendo del reactor.

La biomasa lignocelulósica estará compuesta de xilanos, glucanos, lignina, agua y opcionalmente aire. La biomasa lignocelulósica tendrá una cantidad total de xilanos, una cantidad total de glucanos, y una cantidad total de lignina en seco. También tendrá agua en porcentaje en peso expresado como porcentaje del peso total de la biomasa lignocelulósica que incluye el agua. La biomasa lignocelulósica tendrá normalmente aire asociado a ella, disuelto en el agua y/o dentro de las células de la estructura lignocelulósica. La biomasa lignocelulósica puede ser parte de una corriente de alimentación de biomasa lignocelulósica.

Los xilanos son polisacáridos hechos de unidades de xilosa (un carbohidrato de pentosa). Los xilanos también son parte de la clase de carbohidratos conocida como C5s. Los xilanos contienen de manera predominante unidades de beta-D-xilosa unidas. La cantidad total de xilanos es la cantidad en peso de equivalentes de xilosa en la biomasa lignocelulósica.

Los glucanos son polisacáridos de monómeros de D-glucosa (un carbohidrato de hexosa). Los glucanos son parte de la clase de carbohidratos C6. La cantidad total de glucanos es la cantidad en peso de equivalentes de glucosa en la biomasa lignocelulósica.

La lignina se considera en general un polímero hecho de cantidades variables de los monómeros de monolignol alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico. Cuando está presente en la biomasa de lignocelulosa, el término cantidad total de lignina se refiere al peso de los polímeros de los tres monómeros de lignol, los oligómeros de los tres monómeros de lignol y los propios monómeros en la biomasa lignocelulósica, si estuvieran presentes.

Se puede hallar una descripción detallada de una materia prima lignocelulósica en el documento WO2015028156A1, págs. 11-14. Una materia prima lignocelulósica preferida se selecciona del grupo de residuos agrícolas, en particular Panicum virgatum, Miscanthus, Arundo Donax, bagazo, tal como caña de azúcar, bagazo y paja tal como paja de trigo, paja de arroz, y las maderas duras y blandas también se benefician de este proceso.

En el proceso, la biomasa lignocelulósica compuesta de una cantidad total de xilanos, una cantidad total de glucanos y lignina se introduce en un reactor presurizado de un conjunto de reactor presurizado junto con vapor y un gas. El reactor presurizado funciona de manera continua.

El vapor puede ser parte de una mezcla de agua líquida-vapor, vapor saturado o vapor sobrecalentado, tal como se conocen esas expresiones en la técnica.

Aunque la biomasa lignocelulósica puede entrar en el reactor presurizado a cualquier temperatura, el intervalo preferido es a una temperatura en el intervalo de 25 °C a 140 °C inmediatamente antes de entrar en el reactor presurizado. Debido a que el reactor presurizado funciona a una presión de reactor, la biomasa lignocelulósica entra en general en el reactor presurizado a una presión al menos tan elevada, o preferiblemente mayor, que la presión del reactor presurizado. A menudo se aplica compresión a la biomasa lignocelulósica mediante un dispositivo de compresión, tal como un alimentador de tornillo para masas compactas, para expulsar el agua e incrementar la presión para la entrada en el reactor presurizado. Es preferible que la biomasa lignocelulósica se introduzca en el dispositivo de compresión a una temperatura de compresión de menos de 100 °C, y preferiblemente a una temperatura de compresión en el intervalo de 25 °C a menos de 100 °C, más preferiblemente a una temperatura de compresión en el intervalo de 25 °C a 95 °C, y lo más preferiblemente a una temperatura de compresión en el

intervalo de 30 °C a 90 °C.

El reactor presurizado puede ser un reactor horizontal, un reactor vertical o un reactor ladeado, también conocido como reactor inclinado, y la biomasa lignocelulósica fluye en cualquier dirección (hacia arriba o hacia abajo o en dirección perpendicular, respecto de la fuerza de la gravedad).

- 5 El reactor presurizado funciona en condiciones que permiten tener un espacio de cabeza de vapor en el reactor presurizado. Esto significa que el reactor no funciona con un 100% de su volumen lleno de biomasa lignocelulósica. El espacio de cabeza de vapor de un reactor presurizado es una expresión muy conocida en la técnica con respecto a una porción del reactor por encima del líquido y/o los sólidos (la biomasa lignocelulósica) del reactor. Hay muy pocos líquidos o sólidos en el espacio de cabeza de vapor del reactor presurizado disponible para el líquido (p.ej. agua) que se puede estar condensando en las paredes del reactor o las partes del interior, tales como el/los eje(s) del agitador o el/los tornillo(s) de transporte que se eleva(n) por encima del nivel de la biomasa lignocelulósica en el reactor y que está(n) en el espacio de cabeza de vapor.

- 15 El espacio de cabeza de vapor tiene un volumen, denominado volumen del espacio de cabeza de vapor, que se expresa como porcentaje del volumen del reactor presurizado. El volumen del reactor presurizado se denomina volumen del reactor presurizado. Los volúmenes típicos del espacio de cabeza de vapor oscilan del 5% al 80% del volumen del reactor presurizado, más preferiblemente del 10% al 80% del volumen del reactor presurizado, incluso más preferiblemente del 15% al 75% del volumen del reactor presurizado, también preferiblemente del 25% al 75% del volumen del reactor presurizado, y lo más preferiblemente del 35% a 65% del volumen del reactor presurizado.

- 20 Los gases usados en este proceso son gases que no son vapores en las condiciones de temperatura y presión del reactor presurizado. El vapor existe en forma de un vapor. Es decir, el vapor existe en equilibrio con el agua líquida presente en el reactor presurizado, ya que el vapor es un vapor, no un gas. El gas que se introduce no tiene un vapor en equilibrio con un líquido correspondiente en el reactor. Así, el gas no se condensa a la temperatura y presión del espacio de cabeza de vapor. Los gases típicos de este tipo incluyen, pero sin limitación, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y muchos compuestos orgánicos volátiles. El término gas incluye también las mezclas que comprenden gases que no forman una fase líquida en equilibrio con el gas, tales como el aire.

- 30 El reactor presurizado es parte de un conjunto de reactor. El conjunto de reactor incluirá en general un dispositivo de alimentación para cargar la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado. El dispositivo de alimentación puede funcionar continuamente o en alícuotas o pulsos, y el proceso es un proceso continuo porque la biomasa lignocelulósica entra en el reactor presurizado mientras al mismo tiempo la biomasa lignocelulósica se extrae del reactor. Un tornillo de compresión y una válvula de bloqueo de aire rotativa son ejemplos de dispositivos de alimentación muy conocidos en la técnica. El conjunto de reactor también tendrá un dispositivo de descarga para descargar o extraer la biomasa lignocelulósica del reactor. El dispositivo de descarga se selecciona para liberar rápidamente la presión de la biomasa lignocelulósica y refinar la biomasa lignocelulósica. Refinar la biomasa lignocelulósica significa reducir el tamaño. Se puede llevar a cabo el refinado reduciendo rápidamente la presión para provocar que las células de la biomasa lignocelulósica revienten, es decir, exploten por vapor. También se sabe que la etapa de refinado realiza la explosión por vapor de la biomasa lignocelulósica. Estos procesos se han usado desde la década de 1930 con la invención de la pistola de Masonita.

- 40 Cuando el vapor entra en el reactor presurizado, al menos una porción del vapor condensará en agua líquida sobre la biomasa lignocelulósica. De esta manera, el calor latente de la vaporización se transfiere del vapor a la biomasa lignocelulósica para incrementar la temperatura de la biomasa lignocelulósica. La condensación del vapor sobre la biomasa establece el equilibrio vapor-líquido, que distingue el vapor de un gas. El vapor existe en forma de un vapor en equilibrio con su forma de agua líquida. El gas no tiene una forma líquida en las condiciones del reactor.

- 45 Por lo tanto, se puede decir que la primera etapa del proceso es introducir la biomasa lignocelulósica, una cantidad total de gas, y vapor en un reactor presurizado de un conjunto de reactor presurizado que funciona en condiciones que permiten tener un espacio de cabeza de vapor en el reactor presurizado, en el que una porción del vapor se condensa sobre la biomasa lignocelulósica.

El punto de introducción no tiene que ser el mismo punto para cada uno de los elementos. El vapor podría entrar desde la parte superior del reactor, la parte inferior del reactor, los lados del reactor, o todas las posiciones al mismo tiempo. El gas podría entrar en el reactor de la misma manera.

- 50 Preferiblemente, cuando el gas entra como aire, entra como parte de la biomasa lignocelulósica en forma de aire atrapado. El aire atrapado es el aire que está dentro de las células de la biomasa lignocelulósica, disuelto en el agua o la biomasa lignocelulósica, o asociado o adherido a la biomasa lignocelulósica.

- 55 La siguiente etapa del proceso es mantener la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado durante un tiempo de permanencia de 0,5 minutos a 120 minutos a una temperatura del espacio de cabeza de vapor en un intervalo de 130 °C a 230 °C. Preferiblemente, el tiempo de permanencia se halla en un intervalo de 1 minuto a 60 minutos, más preferiblemente de 1 minuto a 30 minutos, y lo más preferiblemente de 1 minuto a 15 minutos. La temperatura del espacio de cabeza de vapor se halla preferiblemente en un intervalo de 150 °C a 220 °C, más preferiblemente de 160 °C a 210 °C, y lo más preferiblemente de 170 a 200 °C.

La expresión tiempo de permanencia se refiere al tiempo transcurrido entre la entrada de la biomasa lignocelulósica en el reactor y la salida de la biomasa lignocelulósica (descarga) del reactor. Hay mucha libertad en la selección del tiempo de permanencia. La temperatura inferior permitiría un tiempo de permanencia más largo para obtener un rendimiento óptimo, mientras las temperaturas superiores implican un tiempo de permanencia inferior para evitar la degradación de los xilanos.

La temperatura del espacio de cabeza de vapor a una presión determinada del espacio de cabeza de vapor se puede controlar variando la cantidad de gas respecto de la cantidad de vapor en el espacio de cabeza de vapor. En caso de que se introduzca aire como parte de la biomasa lignocelulósica o la corriente de alimentación lignocelulósica, se puede variar la cantidad de aire respecto de la cantidad de vapor en el espacio de cabeza de vapor variando el volumen del espacio de cabeza de vapor, es decir, el factor de llenado del reactor presurizado. De ese modo, también se puede usar hasta cierto punto el factor de llenado del reactor presurizado como un parámetro de control. La referencia es la temperatura del espacio de cabeza de vapor que, en su mayor parte, es la misma temperatura que la temperatura del vapor que se condensa sobre la biomasa lignocelulósica. De esta manera, el calor de vaporización se libera sobre la superficie de las partículas de biomasa lignocelulósica. Debido a las características de transferencia de calor de la biomasa lignocelulósica, se incrementará la temperatura de la biomasa lignocelulósica a medida que pase a través del reactor presurizado. Se pueden usar simulaciones informáticas y experimentos en planta para determinar la tasa de calentamiento a medida que se incrementa la temperatura de la biomasa lignocelulósica desde la temperatura de entrada de la biomasa lignocelulósica cuando entra en el reactor presurizado y se aproxima a la temperatura del vapor en condensación.

Dependiendo de por dónde entre el vapor en el reactor presurizado, el vapor se condensará sobre la biomasa lignocelulósica tras el contacto. Si el vapor se condensa en la parte superior de la biomasa lignocelulósica en el espacio de cabeza de vapor, el agua caerá hacia el interior de la biomasa lignocelulósica. Si el vapor se condensa en el fondo del reactor presurizado, se condensa parte del vapor y el resto continúa pasando a través de la biomasa lignocelulósica a medida que se desplaza hacia arriba hacia el espacio de cabeza de vapor. La temperatura de la biomasa lignocelulósica se incrementará durante el tiempo de permanencia a medida que la biomasa lignocelulósica se mueva a través del reactor. Por lo tanto, es posible que la biomasa lignocelulósica nunca alcance la temperatura del espacio de cabeza de vapor.

Las implicaciones de este perfil de temperaturas son que los parámetros de severidad del tratamiento tradicional son solamente una estimación de primer orden del tratamiento térmico en un proceso continuo.

El espacio de cabeza de vapor tendrá una presión del espacio de cabeza de vapor. El espacio de cabeza de vapor funcionará a esta presión del espacio de cabeza de vapor, que es la presión de equilibrio del vapor puro a la temperatura del espacio de cabeza de vapor más la presión parcial del gas a la temperatura del espacio de cabeza de vapor. La temperatura del espacio de cabeza de vapor a una presión fija del espacio de cabeza de vapor caerá a medida que se incremente la cantidad de gas en el espacio de cabeza de vapor. Mediante la adición del gas al reactor presurizado, la temperatura y la presión se desacoplan de las condiciones en equilibrio del vapor puro.

Esto se describe mejor en la siguiente tabla, que demuestra cómo la cantidad de gas influye en la temperatura a una presión fija del espacio de cabeza de vapor, o presión de la biomasa lignocelulósica de 23 bares. El gas de referencia es aire.

Tabla 1. Efecto del gas sobre la temperatura del espacio de cabeza de vapor

Temperatura del espacio de cabeza de vapor (°C)	Presión de equilibrio del vapor puro a la temperatura del espacio de cabeza de vapor (bares) (presión parcial)	Presión del gas a una presión del espacio de cabeza de vapor de 23 Bares (bares)	%molar de vapor	%molar de gas
140	3,6	19,4	15,7	84,3
150	4,8	18,2	20,9	79,1
160	6,2	16,8	27,0	73,0
170	7,9	15,1	34,3	65,7
180	10,2	12,8	44,3	55,7
185	11,2	11,8	48,7	51,3
190	12,6	10,4	54,8	45,2
195	14	9	60,9	39,1

200	15,5	7,5	67,4	32,6
205	17,2	5,8	74,8	25,2
210	19	4	82,6	17,4
215	21	2	91,3	8,7
220	23	0	100,0	0,0

Como se observa fácilmente, manteniendo el gas a un 84,3 % molar del espacio de cabeza de vapor, siendo el resto del espacio de cabeza vapor (es decir, un vapor), la temperatura del espacio de cabeza de vapor a 23 bares se puede controlar a 140 °C.

5 La presión del espacio de cabeza de vapor, que es mayor que la presión de equilibrio del vapor puro a la temperatura del espacio de cabeza de vapor, es igual a la presión de la biomasa lignocelulósica, ya que la presión estática de la biomasa lignocelulósica a lo largo de la altura del lecho es insignificante y se ignora para los fines de este proceso. Debido a que la presión y la temperatura ya no están acopladas según un equilibrio de vapor puro, la presión del espacio de cabeza de vapor, que es igual a la presión de la biomasa lignocelulósica, va a ser al menos 0,5 bares mayor que la presión de equilibrio del vapor puro a la temperatura del espacio de cabeza de vapor. 10 Mientras 0,5 bares es una diferencia mínima, preferiblemente es mayor de 1 bares, y preferiblemente mayor de 1,5 bares, y preferiblemente mayor de 2 bares, y aún más preferiblemente hasta 6 bares.

15 La presión del espacio de cabeza de vapor en el reactor presurizado, que también es la presión de la biomasa lignocelulósica, debería ser al menos 10 bares para facilitar mejor la etapa de refino y explotar mejor por vapor la biomasa lignocelulósica, y preferiblemente al menos 13 bares, incluso más preferiblemente al menos 15 bares, y lo más preferiblemente 18 bares. Es la explosión por vapor lo que hace que los glucanos sean más accesibles a las enzimas cuando la biomasa lignocelulósica sometida a la explosión por vapor se hace pasar a la fase de sacarificación/hidrólisis enzimática. Incluso si una de las ventajas del proceso descrito es funcionar a una presión del espacio de cabeza de vapor muy elevada, es decir, sin degradar los carbohidratos, se prefiere que la presión del espacio de cabeza de vapor, que también es la presión de la biomasa lignocelulósica, sea menor de 30 bares por razones prácticas, como por ejemplo evitar costes excesivos del reactor presurizado. De ese modo, la presión del espacio de cabeza de vapor, que también es la presión de la biomasa lignocelulósica, puede estar en un intervalo de 10 a 30 bares, o 13 a 30 bares, o 15 a 30 bares, o 18 a 30 bares. 20

25 El tiempo de permanencia se controla, por ejemplo, controlando la velocidad de rotación de un tornillo de transporte en un reactor horizontal. También se puede controlar el tiempo de permanencia controlando la cantidad de biomasa lignocelulósica que entra en el reactor presurizado.

30 Alguien de experiencia habitual se dará cuenta de que controlando la velocidad de la biomasa a través del reactor, la cantidad de vapor, la cantidad de gas, la agitación o la renovación superficial de la biomasa, y el tamaño de las partículas de la biomasa, se puede alcanzar un tiempo de permanencia óptimo de pretratamiento a una temperatura del espacio de cabeza de vapor y a una presión del espacio de cabeza de vapor determinadas (es decir, presión de la biomasa lignocelulósica).

35 Alguien de experiencia habitual puede controlar la temperatura del espacio de cabeza de vapor y el tiempo de permanencia, tal como se discutió anteriormente, de forma que se recupera más del 65% de la cantidad total de xilanos de la biomasa lignocelulósica pretratada que sale del conjunto de reactor. Recuperado significa que se mide la cantidad de equivalentes de xilano en la biomasa lignocelulósica pretratada en seco y se expresa la cantidad como porcentaje de la cantidad total de equivalentes de xilano en la biomasa lignocelulósica antes de un punto de referencia, que en este caso es antes de la entrada en el reactor presurizado. El procedimiento para medir la cantidad de xilanos en la biomasa lignocelulósica para calcular la recuperación de xilanos se expone en la sección experimental. Por ejemplo, si se tritura la biomasa lignocelulósica y se mide una cantidad de 200 kg de xilanos totales (expresado como los equivalentes de xilano) en una tonelada de biomasa lignocelulósica en seco inmediatamente antes de la entrada en el reactor presurizado, un 65% de recuperación de xilanos significa que hay 40 130 kg de xilanos (expresado en equivalentes de xilano) por tonelada de la biomasa lignocelulósica pretratada. Aunque un 65% xilanos recuperados es una cantidad alcanzable, los datos de la sección experimental demuestran que este proceso es capaz de conseguir al menos un 70% de xilanos recuperados, más preferiblemente al menos un 75% de xilanos recuperados y lo más preferiblemente al menos un 80% de xilanos recuperados.

45 Si se recupera un 80% de la cantidad inicial de xilanos, el máximo de xilanos que se degrada es un 20%.

50 Por lo tanto, se puede describir que la segunda etapa del proceso mantiene la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado a una presión de la biomasa lignocelulósica durante un tiempo de permanencia de 0,5 minutos a 120 minutos, a una temperatura del espacio de cabeza de vapor en un intervalo de 130 °C a 230 °C; en la que la temperatura del espacio de cabeza de vapor y el tiempo de permanencia se controlan de forma que se recupere más del 65% de la cantidad total de xilanos de la biomasa lignocelulósica pretratada.

La tercera etapa del proceso es refinar la biomasa lignocelulósica. Refinar la biomasa lignocelulósica significa reducir el tamaño de la partícula lignocelulósica. En el proceso, el refinado se realiza liberando rápidamente la presión de la biomasa lignocelulósica mientras se descarga la biomasa lignocelulósica del conjunto de reactor presurizado para crear una biomasa lignocelulósica pretratada. Cuando la caída de presión sea lo suficientemente elevada, la biomasa lignocelulósica explotará. Es decir, la caída de presión es tan rápida y grande que las células de la biomasa lignocelulósica experimentan un proceso conocido como explosión por vapor. Tal como se indica en la sección experimental, en este proceso las presiones elevadas necesarias para una buena accesibilidad de los glucanos a las enzimas en la etapa de hidrólisis enzimática se pueden alcanzar sin tener que estar asociadas a las elevadas temperaturas del vapor históricamente asociadas a esas presiones elevadas. De esta manera, los carbohidratos C5 (xilanos) no se degradan, sino que se recuperan, y los carbohidratos C6 (glucanos) se hacen accesibles. Esta explosión por vapor usa un dispositivo de descarga diseñado para la explosión por vapor. Los dispositivos de descarga para la explosión por vapor son muy conocidos en la técnica, ya que la tecnología de explosión por vapor ha existido durante décadas.

Por lo tanto, la tercera etapa se puede describir como el refinado de la biomasa lignocelulósica liberando rápidamente la presión de la biomasa lignocelulósica mientras se descarga la biomasa lignocelulósica del conjunto de reactor presurizado, para crear una biomasa lignocelulósica pretratada.

Tras la lectura de esta memoria descriptiva, alguien de experiencia habitual debería apreciar que la biomasa lignocelulósica pretratada comprende una cantidad de glucanos accesibles, y la cantidad de glucanos accesibles en la biomasa lignocelulósica pretratada respecto de la cantidad total de glucanos en la biomasa lignocelulósica pretratada es mayor del 80%.

La cantidad de glucanos accesibles en la biomasa lignocelulósica pretratada se define como la cantidad de glucanos que pasan a estar disponibles para la hidrólisis enzimática, y se pueden convertir en glucosa para la fermentación. Los glucanos accesibles se miden como se definió en la sección experimental. La cantidad total de glucanos en la biomasa lignocelulósica pretratada es obvia, y se determina según el método definido en la sección experimental.

Debido a que principalmente es la cantidad de presión liberada la que determina la accesibilidad de los glucanos, alguien de experiencia habitual controla la presión de la biomasa lignocelulósica (es decir, la presión del espacio de cabeza de vapor) de forma que la biomasa lignocelulósica pretratada comprende una cantidad de glucanos accesibles, y la cantidad de glucanos accesibles en la biomasa lignocelulósica pretratada respecto de la cantidad total de glucanos en la biomasa lignocelulósica pretratada es mayor del 80%. La presión de la biomasa lignocelulósica es la misma que la presión del espacio de cabeza de vapor, que es la suma de la presión de equilibrio del vapor a la temperatura del espacio de cabeza de vapor y la(s) presión(es) parcial(es) de el/los gas(es) en el espacio de cabeza de vapor a la temperatura del espacio de cabeza de vapor. Como se mostró anteriormente, esta presión del espacio de cabeza de vapor está determinada, por tanto, por la cantidad de gas en el espacio de cabeza de vapor y la cantidad de vapor en el espacio de cabeza de vapor.

También se ha descubierto que la biomasa lignocelulósica se puede introducir en forma de una corriente de alimentación de biomasa lignocelulósica que comprende aire, por lo que se evita la etapa de eliminación de aire que históricamente se consideraba esencial, y la cantidad en porcentaje del gas introducido como parte de la corriente de alimentación de la biomasa lignocelulósica tiene al menos un valor seleccionado del grupo que consiste en un 50%, 70%, y 90%, o incluso el 100% de la cantidad total de gas introducida en el reactor presurizado.

Es incluso viable, como se muestra en la sección experimental, que todo el gas, tal como aire, se introduzca como parte de la biomasa lignocelulósica o de la corriente de alimentación lignocelulósica. Expresado de otra manera, todo el gas se obtiene in situ, y el gas no se añade por separado a la corriente de alimentación o al reactor presurizado. Se cree que la introducción de aire atrapado dentro de la biomasa lignocelulósica puede mejorar adicionalmente la etapa de refinado de la biomasa lignocelulósica con respecto a la adición de aire, o gas, desde una entrada distinta, ya que la presencia de aire puede dar como resultado una explosión más eficaz de las células.

Una realización adicional del proceso comprende además remojar la biomasa lignocelulósica en un líquido compuesto de agua antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado. La etapa de remojo es muy conocida en la técnica, y se puede realizar a muchas temperaturas y presiones de remojo diferentes. La biomasa lignocelulósica se puede desaguar antes de introducirla en el reactor presurizado. Preferiblemente, el remojo se realiza a una temperatura menor de 100 °C y a presión atmosférica para evitar el uso de un equipo presurizado caro o al vacío.

A temperaturas de remojo por debajo de 100 °C, la hemicelulosa (xilanos) no se disolverán mucho y la mayor parte, si no todo, pasarán con la biomasa lignocelulósica al reactor presurizado. Además, el remojo a la presión atmosférica y a una temperatura menor de 100 °C mantiene el aire atrapado en la biomasa lignocelulósica, de forma que el aire puede entrar en el reactor presurizado con la biomasa lignocelulósica.

El procedimiento de remojo preferido se lleva a cabo con la biomasa lignocelulósica en contacto con el aire. Esto se puede llevar a cabo introduciendo la biomasa lignocelulósica en un tanque o recipiente de remojo lleno de agua, con la superficie libre del agua expuesta al aire atmosférico. La biomasa lignocelulósica, que en general tiene una

densidad menor que la del agua, flotará sobre la superficie del agua y se puede sumergir periódicamente mediante medios mecánicos, y de ese modo se humecta la biomasa lignocelulósica al mismo tiempo que se mantiene el aire y los xilanos con la biomasa lignocelulósica. Si hay una etapa opcional de remojo, es preferible mantener las condiciones de funcionamiento, de forma que se separa menos del 15% en peso de los xilanos de la biomasa lignocelulósica antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado, preferiblemente se separa menos del 10% en peso de los xilanos de la biomasa lignocelulósica antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado, y más preferiblemente se separa menos del 5% en peso de los xilanos de la biomasa lignocelulósica antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado, y lo más preferiblemente no se separa ninguna cantidad de xilanos de la biomasa lignocelulósica antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado.

Aunque es opcional una etapa de separación de xilanos, es preferible que los xilanos no se separen de la biomasa lignocelulósica antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado para eliminar el coste y la complejidad del equipo asociado a esa etapa de separación. Si hay una etapa opcional de separación de xilanos antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado, es preferible mantener las condiciones de funcionamiento de la etapa de separación de xilanos, de forma que se extrae menos del 15% en peso de los xilanos de la biomasa lignocelulósica antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado, preferiblemente se extrae menos del 10% en peso de los xilanos de la biomasa lignocelulósica antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado, y más preferiblemente se extrae menos del 5% en peso de los xilanos de la biomasa lignocelulósica antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado, y lo más preferiblemente no se extrae ninguna cantidad de xilanos de la biomasa lignocelulósica antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado.

También se ha descubierto en una realización que la biomasa lignocelulósica se puede introducir en el reactor presurizado en forma de una corriente de alimentación de biomasa lignocelulósica que comprende la biomasa lignocelulósica y aire, en la que el aire es el gas. Este aire puede estar atrapado en la biomasa y nunca eliminarlo antes de entrar en el reactor presurizado, o el aire puede proceder de la aireación de la biomasa después de haberla remojado. Se describe una realización ejemplar de tal etapa de aireación en la sección experimental, pero la forma más simple es exponer la biomasa al aire o la atmósfera. El tiempo de aireación es preferiblemente mayor de 10 segundos, más preferiblemente mayor de 30 segundos, y lo más preferiblemente mayor de 60 segundos. Aunque no existe un límite superior para la aireación, se prefiere que el tiempo de aireación sea menor de 1 hora. Finalmente, la etapa de aireación puede comprender exponer la biomasa remojada a un flujo de aire forzado.

En una realización preferida, la biomasa lignocelulósica remojada se somete a una etapa de desaguado antes de introducirla en el reactor presurizado. El desaguado puede comprender una etapa de drenaje bajo el efecto de la fuerza de la gravedad para eliminar al menos una porción del agua o líquido libre, y una etapa de compresión para eliminar al menos una porción del líquido empapado en la biomasa lignocelulósica. La etapa de aireación se lleva a cabo preferiblemente completamente o parcialmente tras la etapa de compresión, y puede comprender ablandar la biomasa lignocelulósica, es decir, ahuecar la biomasa lignocelulósica para reducir la densidad volumétrica con respecto a la densidad volumétrica al final de la etapa de compresión. El ablandamiento de la biomasa lignocelulósica comprimida se puede obtener por medio de una acción mecánica, tal como, por ejemplo, un tornillo de distribución. Aunque el aire es el gas preferido, el proceso puede comprender además introducir un gas adicional que no es aire en el reactor presurizado. De hecho, en una realización, el aire es aire atmosférico en al menos uno de la biomasa lignocelulósica o el agua, y la biomasa lignocelulósica y el agua no se han sometido a una etapa de eliminación del aire antes de introducirlos en el reactor presurizado.

Existen muchas maneras de transportar la biomasa lignocelulósica a través del reactor, y una manera es transportar mecánicamente la biomasa lignocelulósica desde una entrada del reactor presurizado hacia una salida del reactor presurizado. Después de producir la corriente de biomasa lignocelulósica pretratada, la biomasa lignocelulósica se expone a al menos un catalizador de hidrólisis tal como una enzima o metal para hidrolizar al menos una porción de los glucanos hasta glucosa. Esta etapa de hidrólisis es muy conocida en la técnica, y cuando se usan enzimas se denomina hidrólisis enzimática.

Después de hidrolizar al menos una porción de los glucanos hasta glucosa, al menos una porción de la glucosa se convierte en un bio-producto. El bio-producto más conocido normalmente es el bioetanol producido colocando la glucosa en presencia de una levadura. Esta tecnología para convertir glucosa en un bio-producto, tal como bioetanol, es muy conocida. Por ejemplo, el vino y la cerveza se producen convirtiendo la glucosa en etanol. A menudo para fines industriales, al contrario que para fines de consumo como la cerveza y el vino, el bioetanol se destila y se purifica.

Se proporciona una descripción detallada de los procesos de hidrólisis y fermentación en Handbook on bioethanol: Production and utilization", Charles E. Wyman, Taylor y Francis, 1996.

Sección experimental

La biomasa lignocelulósica usada en los experimentos informados fue paja de trigo en bruto con una materia seca del 90% en peso.

Se usaron tres sistemas experimentales diferentes para demostrar las ventajas del proceso descrito.

Primer sistema experimental (control)

El primer sistema experimental sometió la biomasa lignocelulósica a un proceso de pretratamiento continuo de dos etapas, en el que los xilanos se solubilizan en la primera etapa de pretratamiento llevada a cabo en condiciones
5
suaves en el primer reactor presurizado, después se separó un líquido que comprendió agua y xilanos solubilizados de la biomasa lignocelulósica antes de someter a la biomasa lignocelulósica reducida en xilanos a una segunda etapa de pretratamiento en condiciones severas en el segundo reactor presurizado, y a una etapa de explosión por vapor. El primer sistema experimental funcionó en todo el proceso en condiciones presurizadas, por lo que se impidió que la biomasa lignocelulósica entrase en contacto con el aire atmosférico a lo largo de todo el proceso, y concretamente antes de la segunda etapa de pretratamiento en el segundo reactor presurizado, según la enseñanza
10
general del documento WO 2009/108773.

El primer reactor presurizado fue un reactor vertical. La biomasa lignocelulósica se introdujo continuamente desde la parte superior del primer reactor presurizado y se sometió a una etapa de pretratamiento introduciendo vapor. El primer reactor presurizado se presurizó mediante vapor. La biomasa lignocelulósica se introdujo en el primer reactor
15
presurizado a través de un pre-vaporizador, que es un aparato y procedimiento habitual usado en los sistemas de producción de pulpa de madera para pre-acondicionar la biomasa lignocelulósica con vapor y eliminar el aire atrapado. De ese modo, en el primer reactor presurizado el aire, si lo hubo, estuvo en una cantidad muy limitada. La primera etapa de pretratamiento se llevó a cabo en condiciones de temperatura suaves (véase la Tabla 2) suficientes para solubilizar los xilanos de la biomasa lignocelulósica con una degradación de xilanos limitada. La biomasa
20
lignocelulósica se extrajo del fondo del primer reactor presurizado en forma de una suspensión espesa con una materia seca del 5%, y después se hizo fluir en condiciones presurizadas hacia el segundo reactor presurizado. Entre el primer y el segundo reactor presurizado, se extrajo el líquido libre de la suspensión espesa de biomasa lignocelulósica escurriendo por gravedad en un escurridor inclinado, que funcionó en condiciones presurizadas con vapor a aproximadamente la misma presión y temperatura del primer reactor presurizado. El líquido libre separado
25
de la biomasa lignocelulósica, que comprendió agua y xilanos solubilizados, se recogió en un tanque. La biomasa lignocelulósica escurrida y reducida en xilanos se introdujo continuamente en el segundo reactor presurizado, que fue un reactor cilíndrico horizontal, por medio de un alimentador de tornillo para masas compactas, que sometió a la biomasa lignocelulósica a fuerzas de cizallamiento y compresión para formar continuamente una masa compacta de biomasa lignocelulósica capaz de mantener una diferencia de presión entre el reactor presurizado y la entrada del
30
alimentador de tornillo para masas compactas, que estaba a aproximadamente la presión del vapor del primer reactor presurizado. La temperatura de la biomasa lignocelulósica a la entrada del alimentador de tornillo para masas compactas fue aproximadamente la misma temperatura del primer reactor presurizado, y el contenido de materia seca fue de alrededor del 15%.

Una porción del líquido empapado en la biomasa lignocelulósica, que comprendía agua y xilanos solubilizados, se extrajo mediante el alimentador de tornillo para masas compactas y se recogió. El líquido empapado es el líquido contenido en la biomasa lignocelulósica que necesita una cierta acción mecánica para poder extraerlo, a diferencia del líquido libre que se extrae por gravedad. En el segundo reactor presurizado, la biomasa lignocelulósica reducida en xilanos entró con un valor de materia seca de alrededor del 45%, y se pretrató insertando vapor saturado a través de un grupo de entradas de vapor distribuidas en la superficie lateral del segundo reactor presurizado. El flujo de vapor se reguló en una proporción 1:1 con el flujo de biomasa lignocelulósica que entraba en el reactor, en peso por
40
hora en seco. La presión del vapor antes de entrar en el reactor, medida en la parte trasera de una entrada de vapor, fue 21 bares, y la temperatura del vapor correspondiente fue 216 °C. En el segundo reactor presurizado, la biomasa lignocelulósica se sometió a condiciones de temperatura más severas durante un tiempo de permanencia más corto que en el primer reactor presurizado (véase la Tabla 2). La biomasa lignocelulósica se transportó desde la entrada hasta la salida del segundo reactor horizontal presurizado por medio de un tornillo interno del reactor, y se controló el tiempo de permanencia cambiando la velocidad de rotación del tornillo. El segundo reactor presurizado funcionó a un factor de relleno de alrededor del 30%, y se midió constantemente la temperatura y la presión del espacio de cabeza de vapor del reactor. Tras la segunda etapa de pretratamiento en el segundo reactor presurizado, la biomasa
45
lignocelulósica se explotó por vapor por medio de un conducto de soplado conectado a la salida del reactor y se recuperó en un separador ciclónico a una presión de alrededor de 0,5 bares.

Segundo sistema experimental

En el segundo sistema experimental, el sistema de pretratamiento del primer sistema experimental funcionó para someter a la biomasa lignocelulósica a una etapa de remojo en agua a una temperatura menor de 100 °C y en contacto con el aire atmosférico, para incrementar el contenido de humedad de la biomasa lignocelulósica y extraer
55
algunos de los componentes no lignocelulósicos de la biomasa lignocelulósica. Los componentes no lignocelulósicos de la biomasa lignocelulósica comprenden extractivos tales como sales, ceras, y proteínas, y contaminantes externos de la etapa de recolección, tales como tierra, piedras, y restos metálicos. No se extrajeron xilanos en la etapa de remojo debido a la baja temperatura de remojo. Después, se separó un líquido que comprendía agua y los componentes no lignocelulósicos extraídos de la biomasa lignocelulósica antes de someter a la biomasa
60
lignocelulósica remojada a una única etapa de pretratamiento en condiciones severas en un reactor presurizado, y a una etapa de explosión por vapor. El segundo sistema experimental comprende un reactor presurizado, y la biomasa

lignocelulósica se dejó entrar en contacto con el aire antes de introducirla en el reactor presurizado, que fue el segundo reactor presurizado del primer sistema experimental.

La biomasa lignocelulósica se insertó en el primer reactor vertical del primer sistema experimental, que funcionó en condiciones no presurizadas con vapor. En el primer reactor vertical, que de ese modo funcionó como un recipiente de remojo, la biomasa lignocelulósica se sometió a una etapa de remojo durante un tiempo de remojo de 40 minutos, a una temperatura menor de 100 °C y 1 bar mediante la inserción de vapor. El recipiente de remojo funcionó a un factor de llenado de alrededor del 30%, y no se selló de la atmósfera externa, y de ese modo hubo aire en la porción superior del recipiente de remojo. De ese modo, en el recipiente de remojo se sometió a la biomasa lignocelulósica a una exposición limitada al aire durante la etapa de remojo. La biomasa lignocelulósica se extrajo del fondo del recipiente de remojo en forma de una suspensión espesa con una materia seca del 5%, y después se hizo fluir a la presión atmosférica al único reactor presurizado del segundo sistema experimental. Entre el recipiente de remojo y el reactor presurizado, se extrajeron los líquidos de remojo libres de la suspensión espesa de biomasa lignocelulósica escurriendo por gravedad en el escurridor inclinado, que también funcionó en contacto con el aire atmosférico. El líquido de remojo libre, que comprendía agua, contaminantes externos y extractivos de la biomasa lignocelulósica, se retiró del proceso. No se detectaron xilanos en los líquidos extraídos. La biomasa lignocelulósica sólida escurrida, junto con el aire atrapado, se insertó en el reactor presurizado por medio del alimentador de tornillo para masas compactas, y una porción del líquido empapado se extrajo en el alimentador de tornillo para masas compactas y se retiró del proceso. La temperatura de la biomasa lignocelulósica a la entrada del alimentador de tornillo para masas compactas fue 80 °C, y la materia seca fue alrededor del 15%. El líquido empapado comprende agua, contaminantes externos y extractivos de la biomasa lignocelulósica, y no comprende xilanos. La biomasa lignocelulósica entró en el reactor presurizado a un valor de materia seca de alrededor del 45%.

Una porción del aire atrapado en la biomasa lignocelulósica, pero no todo, se puede haber extraído mediante el alimentador de tornillo para masas compactas junto con una porción del líquido empapado. Concretamente, en un ensayo preliminar, la densidad de la biomasa lignocelulósica compacta cercana a la salida del alimentador de tornillo para masas compactas fue significativamente menor que la densidad de una muestra sumamente densificada producida por separado comprimiendo la biomasa lignocelulósica empapada.

En el reactor presurizado, la biomasa lignocelulósica empapada se pretrató insertando vapor saturado con el mismo procedimiento detallado en el primer sistema experimental. Tras la etapa de pretratamiento en el reactor presurizado, la biomasa lignocelulósica se explotó por vapor por medio de un conducto de soplado, y se recuperó en el separador ciclónico a una presión de alrededor de 0,5 bares.

En el segundo sistema experimental, la biomasa lignocelulósica sólida escurrida se expuso al aire también en el escurridor inclinado, y hasta que se introdujo en el alimentador de tornillo para masas compactas. La exposición al aire, sin embargo, fue limitada, ya que la biomasa lignocelulósica se compactó por medio de la gravedad en el recipiente de remojo y el escurridor inclinado.

Todo el proceso funcionó continuamente.

Tercer sistema experimental

El tercer sistema experimental comprendió el recipiente de remojo del segundo sistema experimental (es decir, el primer reactor vertical del primer sistema experimental que funcionó a la presión atmosférica en contacto con el aire), un sistema que funcionó al aire atmosférico durante el desagüe y la aireación de la biomasa lignocelulósica remojada y el reactor presurizado horizontal descrito en los sistemas experimentales previos. Con respecto al segundo sistema experimental, el tercer sistema experimental se diseñó para incrementar la exposición de la biomasa lignocelulósica al aire tras la etapa de remojo y antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado, para incrementar así la cantidad de aire introducida en el reactor presurizado junto con la biomasa lignocelulósica.

Primero, la biomasa lignocelulósica se sometió a una etapa de remojo como se describió en el segundo sistema experimental. Antes de insertar la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado, se extrajo de manera secuencial el líquido libre y una porción del líquido empapado en un proceso de desagüe de múltiples etapas. Durante el desagüe, la biomasa lignocelulósica se sometió a aireación mediante exposición al aire atmosférico para incrementar la cantidad de aire atrapado en la biomasa. Primero, se extrajo el líquido libre escurriendo por gravedad a través de una superficie horizontal perforada (cinta). Durante esta etapa, no se ejercieron acciones mecánicas distintas de la gravedad sobre la biomasa lignocelulósica para evitar cerrar los poros de la biomasa lignocelulósica. La biomasa lignocelulósica se distribuyó por medio de un primer tornillo de distribución horizontal sobre la superficie horizontal perforada para escurrir el líquido libre. El tornillo de distribución horizontal funcionó para igualar la altura de la biomasa lignocelulósica sin ejercer una compresión significativa, para incrementar la superficie de la biomasa lignocelulósica expuesta al aire y la cantidad de aire atrapada en la biomasa. Después, se extrajo una porción del líquido empapado de la biomasa lignocelulósica mediante compresión en un filtro prensa de cinta. Tras la etapa de compresión, la biomasa lignocelulósica se distribuyó sobre una superficie horizontal y se ahuecó por medio de un segundo tornillo de distribución horizontal, y de ese modo se sometió a una segunda etapa de aireación. El tiempo para llevar a cabo el procedimiento de desagüe y de aireación fue variable, y el tiempo de mínimo fue 1 minuto. La

5 biomasa lignocelulósica, con aire atrapado en los poros, se insertó continuamente en el reactor presurizado horizontal por medio del alimentador de tornillo para masas compactas. La temperatura de la biomasa lignocelulósica a la entrada del alimentador de tornillo para masas compactas fue 70 °C, y la materia seca fue del 22%. En el alimentador de tornillo para masas compactas, se extrajo una porción adicional de líquido empapado y la biomasa lignocelulósica entró en el reactor presurizado a un valor de materia seca de alrededor del 45%.

10 Como en el segundo sistema experimental, en un ensayo preliminar, la densidad de la biomasa lignocelulósica compacta cercana a la salida del alimentador de tornillo para masas compactas fue significativamente menor que la densidad de una muestra sumamente densificada producida por separado comprimiendo la biomasa lignocelulósica empapada. De ese modo, una porción del aire atrapado en la biomasa lignocelulósica, pero no todo, se puede haber eliminado mediante el alimentador de tornillo para masas compactas.

15 En el reactor presurizado, la biomasa lignocelulósica empapada se pretrató insertando vapor saturado con el mismo procedimiento detallado en el primer y segundo sistema experimental. Tras la etapa de pretratamiento en el reactor presurizado, la biomasa lignocelulósica se explotó por vapor por medio de un conducto de soplado, y se recuperó en el separador ciclónico a una presión de alrededor de 0,5 bares.

15 Comparación de los tres sistemas experimentales y procesos relacionados

Los diferentes sistemas experimentales funcionaron continuamente en diferentes ensayos, con tiempos de ensayo de hasta 3 días. Después de una fase transitoria inicial, que fue diferente para cada sistema experimental, se alcanzó un estado estacionario.

20 El primer sistema experimental no pudo funcionar durante un tiempo de ensayo largo, al detenerse con frecuencia después de pocas horas de funcionamiento debido al atasco de la biomasa lignocelulósica en las secciones presurizadas entre el primer y el segundo reactor presurizado. El segundo y tercer sistema experimental no presentaron problemas de atascos.

25 La temperatura del espacio de cabeza de vapor y el tiempo de permanencia, medidos en condiciones estacionarias, se usaron para calcular el factor de severidad, R0, de los procesos del segundo y tercer sistema experimental según la fórmula bien conocida:

$$\text{Log}(R0) = \text{Log}[t \cdot \exp[T - 100/14,75]],$$

en la que t es el tiempo de permanencia en minutos y T es la temperatura del espacio de cabeza de vapor.

30 En el caso del primer sistema experimental, el factor de severidad también incluyó la primera etapa de pretratamiento, teniendo en cuenta el tiempo de permanencia correspondiente y la temperatura en el primer reactor presurizado.

Como se discutió con detalle previamente, el factor de severidad del proceso es una estimación de primer orden del factor de severidad experimentado por la biomasa lignocelulósica.

Los diferentes procesos se estudiaron desde el punto de vista de la recuperación de xilanos y la accesibilidad de glucanos.

35 La recuperación de xilanos es la proporción en porcentaje de la cantidad total de equivalentes de xilosa de la biomasa lignocelulósica pretratada y la cantidad de equivalentes de xilosa presente en la biomasa lignocelulósica en un punto de referencia especificado del proceso. El valor complementario al 100% de la recuperación de xilosa representa, por lo tanto, la cantidad total de xilanos degradados hasta productos de degradación como consecuencia del proceso de pretratamiento.

40 Las composiciones de la biomasa lignocelulósica y la biomasa lignocelulósica pretratada, desde el punto de vista del contenido de humedad, glucosa, xilosa, celobiosa, xilobiosa, xilo-oligómeros, gluco-oligómeros, glucanos insolubles y xilanos insolubles, se midieron según los métodos del NREL, NREL/TP 510 42618, NREL/TP 510 42623, NREL/TP 510 42621, NREL/TP 510 42620. Todas las corrientes producidas en los diferentes sistemas experimentales se tuvieron en cuenta en el equilibrio de masas. Todos los carbohidratos diferentes de xilosa monomérica se convirtieron en equivalentes de xilosa teniendo en cuenta los pesos moleculares correspondientes. En los tres sistemas experimentales, el punto de referencia fue inmediatamente antes de la entrada en el proceso global, es decir, la recuperación de xilanos se calculó respecto de la biomasa lignocelulósica que entró en el proceso.

50 La accesibilidad de los glucanos se define como la cantidad en porcentaje de glucanos solubles totales al final de una hidrólisis enzimática de referencia (que incluyen, por tanto, los monómeros y oligómeros solubles) con respecto a la cantidad de glucanos totales en la biomasa lignocelulósica pretratada, cuando la hidrólisis enzimática de referencia se lleva a cabo con un exceso establecido de enzimas durante un tiempo establecido. Todos los carbohidratos diferentes de glucosa monomérica se convirtieron en equivalentes de glucosa teniendo en cuenta los pesos moleculares correspondientes. La accesibilidad de los glucanos representa el porcentaje máximo de glucanos que se puede recuperar en forma soluble en un proceso de hidrólisis de la biomasa lignocelulósica pretratada.

La accesibilidad de los glucanos se determinó según el siguiente procedimiento.

El material pretratado se mezcló con agua en un volumen de 1500 ml para obtener una mezcla que tuvo un 7,5% de contenido de materia seca, y la mezcla se insertó en un reactor enzimático, el pH se ajustó a 5,2 y la temperatura se ajustó a 50 °C. Se añadió un cóctel de enzimas (CTec3EU de Novozymes), que correspondió a una concentración de 12 g de disolución de cóctel por 100 gramos de sólido contenido en la mezcla. La hidrólisis enzimática se llevó a cabo durante 48 horas con agitación. El contenido de glucanos, glucosa y gluco-oligómeros de la mezcla se midió mediante análisis de HPLC estándar.

La Tabla 2 presenta los parámetros de funcionamiento en el estado estacionario y los factores de severidad correspondientes de ensayos de procesos ejemplares de los tres grupos experimentales, y el rendimiento del proceso global desde el punto de vista de la recuperación de xilanos y la accesibilidad de glucanos.

Respecto de la primera etapa de pretratamiento/etapa de remojo de los sistemas experimentales, también se informa la cantidad en porcentaje de xilanos solubilizados en las corrientes líquidas separadas de la biomasa lignocelulósica. Se observa que la etapa de remojo del segundo y tercer sistema experimental no separa los xilanos, mientras en el primer sistema experimental se separan algunos xilanos de la biomasa lignocelulósica, dependiendo de la severidad de la primera etapa de pretratamiento.

Respecto de la segunda etapa de pretratamiento/única etapa de pretratamiento de los sistemas experimentales, también se informa la presión que se mediría si solamente hubiera vapor puro en el espacio de cabeza de vapor. Delta P representa la presión adicional que se mide en el espacio de cabeza de vapor, con respecto al caso de vapor puro. En los dos ensayos del primer sistema experimental (segunda etapa de pretratamiento), la presión medida corresponde a la presión del vapor puro a la temperatura medida, y de ese modo solamente hay vapor en el espacio de cabeza de vapor del segundo reactor presurizado del primer sistema experimental.

El primer ensayo del primer sistema experimental, en el que la primera etapa de pretratamiento se llevó a cabo a una temperatura mayor que en el segundo ensayo, muestra una elevada recuperación de xilanos del 87%. Se extrajo una cantidad mayor de xilanos en la primera etapa de pretratamiento, y la cantidad baja de xilanos restantes en la biomasa lignocelulósica se sometió a degradación en la segunda etapa de pretratamiento, debido también a la temperatura inferior en la segunda etapa de pretratamiento. Desafortunadamente, debido a esta temperatura baja, la accesibilidad de los glucanos fue solamente del 83%, ya que la baja presión del vapor presente en el segundo reactor presurizado no fue eficaz en la explosión por vapor. La temperatura elevada en la segunda etapa de pretratamiento incrementa la accesibilidad de los glucanos, pero disminuye la recuperación de xilanos total debido a una cantidad mayor de xilanos restantes degradados a esta mayor temperatura.

El segundo ensayo del primer sistema experimental, en el que la primera etapa de pretratamiento se llevó a cabo a una temperatura bastante baja, muestra una baja recuperación de xilanos del 64%. Como no se extrajo una cantidad significativa de xilanos, se degradaron en la segunda etapa de pretratamiento llevada a cabo a una temperatura elevada, que correspondió a la temperatura del vapor a la presión medida del espacio de cabeza de vapor. La accesibilidad de los glucanos fue del 88%, indicativa de una explosión por vapor eficaz.

En el segundo y tercer sistema experimental, la presión medida del espacio de cabeza de vapor superó significativamente la presión del vapor puro a la temperatura medida del espacio de cabeza, lo que indicó que se introdujo aire atrapado en el reactor presurizado, y la biomasa lignocelulósica proporcionó una contribución adicional a la presión total presente en el espacio de cabeza de vapor. Se observa que la presión adicional es de alrededor de 2 bares en el segundo sistema experimental, y supera 6 bares en el tercer sistema experimental, lo que corresponde a una mayor aireación en este último caso. La cantidad de aire presente en el espacio de cabeza de vapor se puede calcular por medio de la ley de Dalton de las presiones parciales. Sin embargo, también en el caso del segundo sistema experimental, fue posible conseguir una recuperación de xilanos del 71% y una accesibilidad de glucanos elevada del 87% sin separar los xilanos de la biomasa lignocelulósica. La recuperación de xilanos fue limitada por la temperatura elevada de 206 °C de la segunda etapa de pretratamiento, que fue necesaria para alcanzar una presión de 19 bares. En el caso del tercer sistema experimental, fue posible hacer funcionar la segunda etapa de pretratamiento a una temperatura baja de 196 °C, que dio como resultado una recuperación de xilanos muy elevada del 87% y una accesibilidad de glucanos elevada del 85%, gracias a la importante contribución del aire atrapado a la presión total del reactor.

Los experimentos muestran que en el segundo y tercer sistema experimental la temperatura y la presión del reactor están desacopladas de las condiciones de equilibrio del vapor, y es posible funcionar a temperatura baja, tal como es necesario para evitar una degradación de xilanos significativa, y a presión elevada, tal como es necesario para alcanzar una accesibilidad de glucanos elevada, sin la complejidad y los costes de un pretratamiento de dos etapas/dos reactores con la pre-extracción de hemicelulosa en un recipiente presurizado.

Tabla 2. Parámetros de proceso y resultados de los ensayos de procesos ejemplares de los tres sistemas experimentales

ES 2 717 825 T3

		Primer sistema experimental (primer ensayo)	Primer sistema experimental (segundo ensayo)	Segundo sistema experimental	Tercer sistema experimental
Primera etapa de pretratamiento/ etapa de remojo	presión (barg)	2,8	1,8	0	0
	temperatura (°C)	142	131	94	96
	Tiempo (minutos)	60	60	40	40
	Xilanos separados (% en masa)	15%	3%	0%	0%
Segunda etapa de pretratamiento/ etapa de pretratamiento simple	presión (barg)	13,5	18,1	19	19,9
	temperatura (°C)	197	210	206	196
	Tiempo (minutos)	4,5	7,5	7	7,5
	Presión del vapor puro a la temperatura medida (barg)	13,6	18,1	16,6	13,3
	Delta presión (bares)	0	0	2,4	6,6
Proceso de pretratamiento total	Factor de severidad	3,6	4,1	4,0	3,7
	recuperación de xilanos	87%	64%	71%	87%
	accesibilidad de glucanos	83%	88%	87%	85%

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de un bio-producto a partir de una biomasa lignocelulósica compuesta de una cantidad total de xilanos, una cantidad total de glucanos, una cantidad total de lignina, y agua, en el que el proceso comprende las etapas de:
- 5 a. introducir la biomasa lignocelulósica, una cantidad total de gas, y vapor en un reactor presurizado de un conjunto de reactor presurizado que funciona de manera continua en condiciones que permiten tener un espacio de cabeza de vapor en el reactor presurizado, en el que una porción del vapor se condensa sobre la biomasa lignocelulósica dentro del reactor presurizado;
- 10 b. mantener la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado a una presión de la biomasa lignocelulósica mayor de 10 bares durante un tiempo de permanencia de 0,5 minutos a 120 minutos, a una temperatura del espacio de cabeza de vapor en un intervalo de 130 °C a 230 °C, en el que la presión de la biomasa lignocelulósica es al menos 1 bar mayor que una presión de equilibrio del vapor puro a la temperatura del espacio de cabeza de vapor;
- 15 c. refinar la biomasa lignocelulósica liberando rápidamente la presión de la biomasa lignocelulósica mientras se descarga la biomasa lignocelulósica del conjunto de reactor presurizado para crear una biomasa lignocelulósica pretratada;
- d. hidrolizar al menos una porción de los glucanos hasta una cantidad de glucosa; y
- e. convertir al menos una porción de la cantidad de glucosa en el bio-producto.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la biomasa lignocelulósica comprende además un aire atrapado, y al menos una porción del gas es el aire atrapado introducido en el reactor presurizado como parte de la biomasa lignocelulósica.
3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el proceso comprende además una etapa de separación de xilanos, en el que se separa menos del 15% de la cantidad total de xilanos de la biomasa lignocelulósica antes de la introducción en el reactor presurizado.
- 25 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el proceso no comprende una etapa de separación de xilanos antes de la introducción en el reactor presurizado.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el proceso comprende además una etapa de remojo, en el que la biomasa lignocelulósica se remoja en un líquido compuesto de agua antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado.
- 30 6. El proceso de la reivindicación 5, en el que el proceso comprende además una etapa de aireación, en el que la biomasa lignocelulósica se airea después de la etapa de remojo exponiendo la biomasa lignocelulósica al aire.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la biomasa lignocelulósica se comprime a una temperatura de compresión en un intervalo de 25 °C a menos de 100 °C antes de introducir la biomasa lignocelulósica en el reactor presurizado.
- 35 8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el reactor presurizado tiene un volumen de reactor presurizado y el espacio de cabeza de vapor tiene un volumen de espacio de cabeza de vapor que es entre un 5% y 80% del volumen del reactor presurizado.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la presión de la biomasa lignocelulósica se selecciona de forma que el vapor de la etapa de refinado hace explotar la biomasa lignocelulósica.
- 40 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la temperatura del espacio de cabeza de vapor y el tiempo de permanencia se controlan de forma que se recupera más del 65% de la cantidad total de xilanos de la biomasa lignocelulósica pretratada.
- 45 11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la presión de la biomasa lignocelulósica se controla de forma que la biomasa lignocelulósica pretratada comprende una cantidad de glucanos accesibles, y la cantidad de glucanos accesibles de la biomasa lignocelulósica pretratada respecto de la cantidad total de glucanos de la biomasa lignocelulósica pretratada es mayor del 80%.