

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 471**

51 Int. Cl.:

C08B 1/00 (2006.01)

C08B 15/02 (2006.01)

C08H 8/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2016 PCT/EP2016/053417**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2016 WO16135030**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2016 E 16706820 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 3262079**

54 Título: **Procedimiento de procesamiento de biomasa que contiene celulosa**

30 Prioridad:

23.02.2015 EP 15156141

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

24.09.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**RITTIG, FRANK;
KOCH, STEFAN;
KINDLER, ALOIS;
KOCH, MICHAEL;
LEIFELD, FERDINAND;
NAVICKAS, VAIDOTAS y
GRUEN, MARKUS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 725 471 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de procesamiento de biomasa que contiene celulosa

Los azúcares generados a partir de biomasa que contiene celulosa se pueden usar como materia prima para la producción de combustibles, plásticos y otros productos. Debido a la naturaleza finita y la inestabilidad del suministro de materia prima fósil y por motivos ambientales, la sustitución de la materia prima fósil por la materia prima no fósil, es decir, la materia prima obtenida de recursos renovables se vuelve cada vez más importante. Una fuente potencial de dicha materia prima no fósil es la biomasa que contiene celulosa, que puede procesarse por sacarificación enzimática de celulosa hasta glucosa, que puede procesarse adicionalmente en una pluralidad de productos ya sea químicamente o por fermentación. Por ejemplo, mediante la fermentación de la glucosa obtenida, se puede obtener etanol (a veces denominado bioetanol) que se puede usar como combustible para motores de combustión interna, por ejemplo, para automóviles.

Para facilitar la sacarificación enzimática, la biomasa que contiene celulosa se somete generalmente a un tratamiento previo para aumentar la accesibilidad de la biomasa de celulosa por degradación o descomposición de la hemicelulosa y/o lignina presente en la biomasa que contiene celulosa. Se conocen en la técnica varios procesos de pretratamiento.

El documento WO 2008/134037 divulga un procedimiento para digerir una biomasa lignocelulósica, que comprende tratar una biomasa lignocelulósica con un tensioactivo y opcionalmente un ácido (por ejemplo, ácido sulfúrico) e incubar la biomasa lignocelulósica tratada con tensioactivo con una enzima. Los tensioactivos preferidos se eligen del grupo que consiste en Tween-80, Tween-20, PEG (masa molar no especificada), DDBSA, glucopone/215, glucopone/225 y glucopone/625.

El documento WO 2004/081185 divulga un procedimiento para hidrolizar lignocelulosa, que comprende poner en contacto dicha lignocelulosa con al menos un producto químico en condiciones moderadas para generar una lignocelulosa tratada, y poner en contacto dicha lignocelulosa tratada con al menos una enzima capaz de hidrolizar la lignocelulosa, en el que dicha sustancia química se selecciona del grupo que consiste en agentes oxidantes, desnaturalizantes, detergentes, disolventes orgánicos, bases y combinaciones de los mismos. En este sentido, por "detergente" se entiende un compuesto que puede formar micelas para secuestrar aceites. Dichos detergentes incluyen detergentes aniónicos, catiónicos y neutros, que incluyen, entre otros, Nonidet (N) P-40, dodecilsulfato de sodio (SDS), sulfobetaína, octilglucósido, desoxicolato, Triton X-100 y Tween 20.

En la publicación Bioresource Technology 169 (2014) 713-722, se estudia la capacidad de los aditivos seleccionados del grupo que consiste en polietilenglicol PEG 8000, (polietilenglicol que tiene una masa molar de aproximadamente 8000 g/mol), PEG 2000 (polietilenglicol teniendo una masa molar de aproximadamente 2000 g/mol), Triton-X, Tween 20, Tween-80, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y urea para aumentar la hidrólisis enzimática de la paja de trigo pretratada en medio ácido y calor con celulasa de *Trichoderma reesei* a 50 °C. En el presente documento, el aditivo se agrega a una suspensión de paja de trigo pretratada en medio ácido y calor. No se divulga la presencia de un aditivo durante el pretratamiento con ácido y calor.

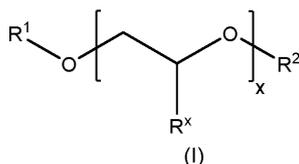
La técnica relacionada también es el artículo de Rajeev Kumar et al., *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 102, No. 6, 15 de abril de 2009, páginas 1544-1557; el documento EP 0472474A1; Hairong Zhang et al., *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 170, No. 7, 1 de agosto de 2013, páginas 1780-1791; Yanqiao Jin et al., *Bioresource Technology* Vol. 102 No. 3, 1 de febrero de 2011, páginas 3581-3583; documentos EP 2.033.974 A1 y WO 2015/049345 A1.

Los documentos WO 2008/134037 y WO 2004/081185 divulga, en general, las clases genéricas de aditivos para el tratamiento previo de la biomasa que contiene celulosa antes de la sacarificación. Sin embargo, se ha encontrado que la estructura química, así como el tamaño de la molécula de dicho aditivo, tiene una fuerte influencia sobre el efecto de dicho aditivo. Sorprendentemente, se ha encontrado que el uso de compuestos de fórmula (I) como se definen a continuación para el procesamiento de biomasa que contiene celulosa, especialmente para el tratamiento previo de la biomasa que contiene celulosa antes de la sacarificación, tiene un efecto ventajoso sobre el rendimiento de glucosa obtenible por sacarificación enzimática de la biomasa que contiene celulosa tratada y permite una reducción de la dosificación de la enzima.

Estos y otros objetivos se logran mediante el procedimiento para procesar biomasa que contiene celulosa de acuerdo con la presente invención. Dicho procedimiento para procesar biomasa que contiene celulosa comprende la etapa de

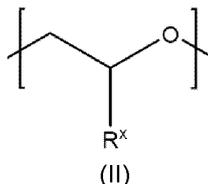
someter una mezcla de tratamiento que comprende dicha biomasa que contiene celulosa, agua y ácido sulfúrico a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 220 °C a una presión en el intervalo de 100 a 4.000 kPa, en el que la presión se selecciona de manera que al menos una parte del agua esté en estado líquido para generar una biomasa que contiene celulosa tratada,

en el que dicha mezcla de tratamiento comprende además uno o más compuestos de fórmula (I)



en la que en la fórmula (I)

R¹ y R² se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo y butilo, cada R^x en cualquiera de dichos grupos x (II)



5

es independientemente del significado de R^x en los otros grupos (II) seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo y propilo

x es un número entero de 50 a 250, y además comprende una etapa de sacarificación de la biomasa que contiene celulosa tratada para que se formen glucosa y/u otros azúcares.

10 La etapa de someter una mezcla de tratamiento como se definió anteriormente que comprende dicha biomasa que contiene celulosa, agua, ácido sulfúrico y uno o más compuestos de fórmula (I) a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 220 °C a una presión en el intervalo de 100 kPa a 4.000 kPa en la que la presión se selecciona de manera que al menos una parte del agua esté en estado líquido lo que facilita la sacarificación, ya sea la sacarificación enzimática o química, de la biomasa tratada obtenida que contiene celulosa. Por lo tanto, en un procedimiento preferido según la presente invención, dicha etapa proporciona un pretratamiento útil de biomasa que contiene celulosa para la sacarificación, ya sea la sacarificación enzimática o química, o para la producción de pulpa de disolución.

15 La biomasa que contiene celulosa tratada típicamente comprende celulosa, hemicelulosa y lignina como componentes principales. A diferencia de la biomasa que contiene celulosa antes del procesamiento, en la biomasa que contiene celulosa tratada, el contenido de hemicelulosa y/o lignina generalmente disminuye debido a la descomposición en xilosa y otros productos de degradación que pueden incluir cantidades menores de glucosa. Por consiguiente, en un procedimiento preferido de la presente invención, la composición de la mezcla de tratamiento y la temperatura y presión a las que se somete dicha mezcla de tratamiento se seleccionan de manera que disminuya la cantidad de hemicelulosa y/o lignina en la biomasa que contiene celulosa.

25 Sin querer quedar vinculado a teoría específica alguna, actualmente se supone que los compuestos de fórmula (I) se unen a los constituyentes de lignina de la biomasa que contiene celulosa, evitando así que la lignina inhiba la actividad de las enzimas en la sacarificación enzimática de la biomasa que contiene celulosa tratada. Además, los compuestos de fórmula (I) pueden facilitar el hinchamiento de la biomasa que contiene celulosa, dando como resultado la estabilización de una estructura abierta de la biomasa que contiene celulosa que mejora el acceso del ácido sulfúrico y de las enzimas para la posterior sacarificación enzimática. Más específicamente, las moléculas de los compuestos de fórmula (I) pueden llenar vacíos en la biomasa tratada que se forman debido a la descomposición de la hemicelulosa y/o lignina, evitando así la densificación y el colapso de la biomasa que contiene celulosa tratada, de modo que en la sacarificación enzimática se facilita el acceso de las enzimas.

30 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) como se definió anteriormente para procesar biomasa que contiene celulosa, especialmente para el tratamiento previo de la biomasa que contiene celulosa antes de la sacarificación.

Mezcla de tratamiento

La mezcla de tratamiento comprende una fase sólida que comprende biomasa que contiene celulosa y una fase acuosa líquida que comprende agua, ácido sulfúrico y uno o más compuestos de fórmula (I).

40 La biomasa que contiene celulosa que es adecuada para el procesamiento mediante el procedimiento de la presente invención puede seleccionarse del grupo que consiste en biomasa vegetal, residuos agrícolas, residuos forestales, residuos de procesamiento de azúcar, residuos de papel y mezclas de los mismos. Por razones económicas y ecológicas, la celulosa que contiene biomasa en forma de desechos y residuos es especialmente preferible. Además de la celulosa, la biomasa que contiene celulosa típicamente comprende lignina y/o hemicelulosa.

Preferiblemente, dicha mezcla de tratamiento comprende 3 % en peso a 75 % en peso, más preferiblemente 8 % en peso a 70 % en peso, más preferiblemente 15 % en peso a 60 % en peso, lo más preferiblemente 25 % en peso a 50 % en peso, en particular preferiblemente 30 % en peso a 45 % en peso de biomasa que contiene celulosa, en cada caso con base en el peso total de dicha mezcla de tratamiento. Con una menor concentración de biomasa que contiene celulosa en la mezcla de tratamiento, el procedimiento se vuelve ineficiente, porque se maneja un gran volumen de mezcla de tratamiento para obtener una pequeña cantidad de biomasa que contiene celulosa tratada.

Con una mayor concentración de biomasa en la mezcla de tratamiento, existe el problema de que no toda la biomasa que contiene celulosa está en contacto con el ácido sulfúrico y uno o más compuestos de fórmula (I) como se definió anteriormente.

Preferiblemente, la concentración de ácido sulfúrico en dicha mezcla de tratamiento está en el intervalo de 0,1 % en peso a 25 % en peso, más preferiblemente 0,5 % en peso a 10 % en peso, lo más preferiblemente 1 % en peso a 5 % en peso en cada caso basado en el peso total de la biomasa que contiene celulosa presente en la mezcla de tratamiento.

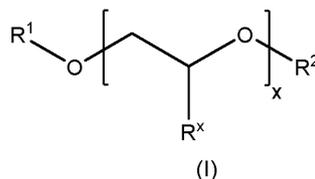
A una concentración por debajo del 0,1 % en peso con base en el peso total de la biomasa que contiene celulosa presente en la mezcla de tratamiento, la cantidad de ácido sulfúrico en la mezcla de tratamiento generalmente es demasiado baja, de modo que el ácido sulfúrico no tiene un efecto significativo en el rendimiento de glucosa en la sacarificación posterior. Por otro lado, cuanto mayor sea la concentración de ácido sulfúrico en la mezcla de tratamiento, mayor será la cantidad de subproductos indeseables. El ácido sulfúrico puede actuar como un agente de oxidación y/o como un agente deshidratante, por lo tanto, los subproductos no deseados pueden formarse por coquización y/o sulfatación de los constituyentes de la biomasa. La formación de dichos subproductos a su vez da como resultado la reducción de la cantidad de material disponible para sacarificación, contaminación de la mezcla de reacción, desactivación de las enzimas utilizadas para la sacarificación, contaminación del equipo de reacción (es decir, la formación de depósitos insolubles) y dificultades para separar las fases de la mezcla de tratamiento.

Por esta razón, se prefiere que la concentración de ácido sulfúrico no exceda el 25 % en peso con base en el peso total de la biomasa que contiene celulosa presente en la mezcla de tratamiento y se mantiene preferiblemente lo más bajo posible. Esto se vuelve aún más importante a temperaturas de procesamiento más altas, porque las temperaturas de procesamiento más altas también promueven la formación de subproductos no deseados. Por lo tanto, cuanto mayor sea la temperatura de procesamiento, menor será la concentración de ácido sulfúrico que se seleccionará. También es preferible una baja concentración de ácido sulfúrico con respecto a la posterior sacarificación enzimática, porque la actividad de la enzima disminuye si el pH es demasiado bajo. Por consiguiente, una baja concentración de ácido sulfúrico en la mezcla de tratamiento permite la sujeción directa de la mezcla de tratamiento que contiene la biomasa que contiene celulosa tratada a la sacarificación enzimática sin la eliminación de la fase líquida que contiene ácido acuoso (véase también más adelante).

En este sentido, se debe considerar que otros ácidos, si están presentes en la mezcla de tratamiento, contribuyen a la disminución del pH y pueden promover aún más la formación de subproductos no deseados. Por consiguiente, la concentración total de ácidos se mantiene preferiblemente baja. A este respecto, se prefiere especialmente que en dicha mezcla de tratamiento la cantidad de ácido metanosulfónico sea menor que 100 % en peso, preferiblemente 90 % en peso o menos, preferiblemente 50 % en peso o menos y más preferiblemente 10 % en peso o menos, con base en el peso del ácido sulfúrico presente en la mezcla de tratamiento, y preferiblemente la mezcla de tratamiento no contiene más del 1 % en peso de ácido metanosulfónico con base en el peso del ácido sulfúrico presente en la mezcla de tratamiento.

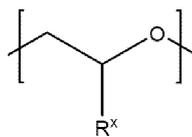
El valor de pH de la mezcla de tratamiento está preferiblemente en un intervalo de 0 a 2,5, más preferiblemente de 0,5 a 2,0.

La mezcla de tratamiento de acuerdo con la invención comprende uno o más compuestos de fórmula (I)



en la que en la fórmula (I)

R¹ y R² se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo y butilo
 cada R^x en cualquiera de dichos grupos x (II)

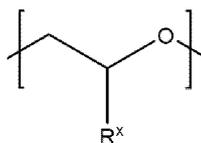


(II)

es, independientemente del significado de R^x en los otros grupos (II) seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo y propilo

x es un número entero de 50 a 250.

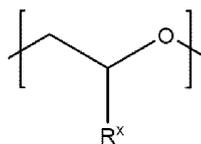
- 5 Entre los compuestos de fórmula (I) los grupos (II)



(II)

(en los que R^x es como se definió anteriormente) se distribuyen ya sea de forma aleatoria, de gradiente o en forma de bloque.

Los compuestos de fórmula (I) con distribución de bloques de los grupos (II)

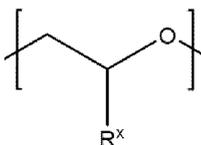


(II)

10

se obtienen por poliadición en bloque de los correspondientes monómeros de óxido de alquileo.

Los compuestos de fórmula (I) con distribución aleatoria de los grupos (II)



(II)

15

se pueden obtener suministrando los correspondientes monómeros de óxido de alquileo simultáneamente al reactor.

El grupo de compuestos de fórmula (I) consiste en compuestos que son tensioactivos y compuestos que no son tensioactivos. Aquellos compuestos de fórmula (I) en los que cada una de las moléculas contiene una región hidrofílica y una región hidrófoba son tensioactivos.

Se prefieren compuestos de fórmula (I) en los que

- 20 R¹ es hidrógeno o metilo

y/o

R² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, propilo y butilo

y/o

- 25 cada R^x en cualquiera de dichos grupos x (II) es independientemente del significado de R^x en los otros grupos (II) seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo y propilo

y/o

x es un número entero en el intervalo de 50 a 210.

Se prefieren más los compuestos de fórmula (I) en los que

R¹ es hidrógeno o metilo

y

5 R² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, propilo y butilo

y

cada R^x en cualquiera de dichos grupos x (II) es independientemente del significado de R^x en los otros grupos (II) seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo y propilo

y

10 x es un número entero en el intervalo de 50 a 210.

Además preferiblemente

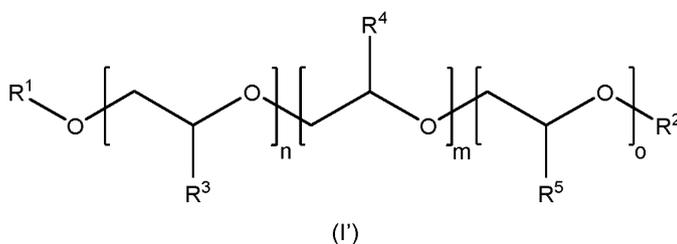
(a) en uno o más de dichos compuestos de fórmula (I), R¹ y R² se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno y metilo, cada R^x es hidrógeno y x es un número entero en el intervalo de 70 a 210

o

15 (b) en uno o más de dichos compuestos de fórmula (I) R¹ es hidrógeno o metilo, R² se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo y butilo y cada R^x es cualquier hidrógeno o metilo en el que R^x = hidrógeno y R^x = metilo se distribuyen al azar, en el que en cada molécula de dicho compuesto de fórmula (I) la fracción de grupos (II) en los que R^x es metilo con respecto a la cantidad total de grupos (II) está en el intervalo de 40 a 60 % y x es un número entero en el intervalo de 70 a 210

20 o

(c) uno o más de dichos compuestos de fórmula (I) se seleccionan del grupo que consiste en compuestos de fórmula (I')



en la que

25 R¹ y R² son hidrógeno o metilo

R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo y propilo, con la condición de que

- todos los n R³ son idénticos, todos m R⁴ son idénticos y todos los o R⁵ son idénticos

- R⁴ no es idéntico a R³ y R⁴ no es idéntico a R⁵

30 n, m, o independientemente entre sí son números enteros ≥ 1 , con la condición de que la suma de m, n y o esté en el intervalo de 50 a 210.

En las definiciones anteriores de R¹, R² y R^x

- propilo incluye n-propilo e i-propilo, en las que se prefiere n-propilo.

- butilo incluye n-butilo, i-butilo y t-butilo, en las que se prefiere n-butilo.

35 Con respecto a los compuestos de fórmula (I')

"todos los n R³ son idénticos" significa que en una molécula de un compuesto de fórmula (I') el número de grupos R³ es n y cada uno de estos R³ es el mismo

"todos los m R⁴ son idénticos" significa que en una molécula de un compuesto de fórmula (I') el número de grupos R⁴ es m y cada uno de estos R⁴ es el mismo

"y todos los o R⁵ son idénticos" significa que en una molécula de un compuesto de fórmula (I') el número de grupos R⁵ es o y cada uno de estos R⁵ es el mismo

5 Más preferiblemente,

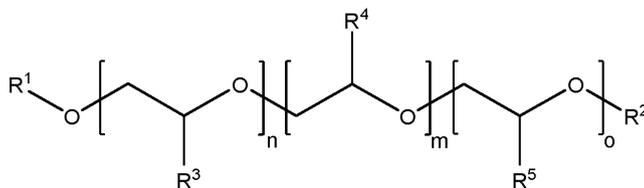
(a) en uno o más de dichos compuestos de fórmula (I) R¹ es hidrógeno, R² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y metilo y cada R^x es hidrógeno y x es un número entero en el intervalo de 70 a 210

o

10 (b) en uno o más de dichos compuestos de fórmula (I), R¹ es hidrógeno, R² se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo y n-butilo y cada R^x es hidrógeno o metilo en el que R^x = hidrógeno y R^x = metilo se distribuyen al azar, en el que en cada molécula de dicho compuesto de fórmula (I) la fracción de grupos (II) en la que R^x es metil relativa la cantidad total de grupos (II) está en el intervalo de 40 a 60 % y x es un número entero en el intervalo de 70 a 210

o

15 (c) uno o más de dichos compuestos de fórmula (I) se seleccionan del grupo que consiste en compuestos de fórmula (I')



(I')

en la que

R¹ y R² son hidrógeno

20 R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y metilo, con la condición de que

- todos los n R³ son idénticos, todos los m R⁴ son idénticos y todos los o R⁵ son idénticos

- R⁴ no es idéntico a R³ y R⁴ no es idéntico a R⁵

25 n, m, o independientemente entre sí son números enteros ≥ 1 , con la condición de que la suma de m, n y o esté en el intervalo de 50 a 210.

Particularmente preferiblemente,

(a) en uno o más de dichos compuestos de fórmula (I) R¹, R² y cada R^x son hidrógeno y x es un número entero en el intervalo de 70 a 210 (Compuestos adecuados de fórmula (I) de este grupo preferido están disponibles con el nombre comercial Pluriol® E de BASF SE)

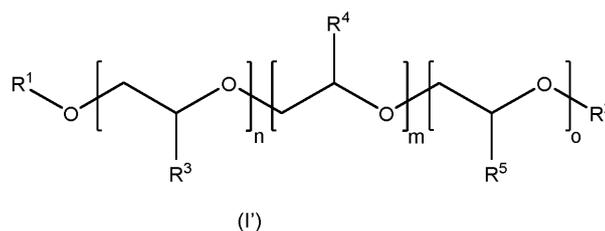
30 o

(b) en uno o más de dichos compuestos de fórmula (I), R¹ es hidrógeno, R² se selecciona del grupo que consiste en n-propilo y n-butilo y cada R^x es hidrógeno o metilo en el que R^x = hidrógeno y R^x = metilo se distribuyen al azar, en el que en cada molécula de dicho compuesto de fórmula (I) la fracción de grupos (II) en el que R^x es metilo con respecto a la cantidad total de grupos (II) está en el intervalo de 40 a 60 % y x es un número entero en el intervalo de 100 a 150 (Compuestos adecuados de fórmula (I) de este grupo preferido están disponibles con el nombre comercial Pluriol® A de BASF SE)

35 de 100 a 150 (Compuestos adecuados de fórmula (I) de este grupo preferido están disponibles con el nombre comercial Pluriol® A de BASF SE)

o

(c) uno o más de dichos compuestos de fórmula (I) se seleccionan del grupo que consiste en compuestos de fórmula (I')



en la que

R¹ y R² son hidrógeno

todos los R³ y R⁵ son hidrógeno

5 todos los R⁴ son metilo

n, m, o independientemente entre sí son números enteros ≥ 1 , con la condición de que la suma de m, n y o esté en el intervalo de 50 a 200 y preferiblemente $n = o$ (Compuestos adecuados de fórmula (I') de este el grupo preferido está disponible bajo el nombre comercial Pluronic® de BASF).

10 Los compuestos especialmente preferidos de fórmula (I') son aquellos en los que R¹, R², todos los R³ y todos los R⁵ son hidrógeno y R⁴ es metilo,

m es un número entero en el intervalo de 25 a 35 y n y o son números enteros en el intervalo de 65 a 85, en el que preferiblemente $n + o$ (la suma de n y o) es 140 a 160,

m es un número entero en el intervalo de 25 a 35, y n y o son números enteros en el intervalo de 12 a 15, en el que preferiblemente $n + o$ (la suma de n y o) es 25 a 30

15 en el que en cada caso preferiblemente n y o son idénticos.

Preferiblemente, el uno o más compuestos de fórmula (I) como se definió anteriormente son solubles en agua.

20 Preferiblemente, la concentración total de los compuestos de fórmula (I) en dicha mezcla de tratamiento está en el intervalo de 0,05 % en peso a 25 % en peso, más preferiblemente 0,1 % en peso a 12 % en peso, lo más preferiblemente 0,5 % en peso a 8 % en peso en cada caso con base en el peso total de la biomasa que contiene celulosa presente en la mezcla de tratamiento.

25 A una concentración inferior a 0,05 % en peso con base en el peso total de la biomasa que contiene celulosa presente en la mezcla de tratamiento, la cantidad de compuestos seleccionados del grupo que consiste en compuestos de fórmula (I) en la mezcla de tratamiento es demasiado bajo para que dichos compuestos no tengan un efecto significativo en el rendimiento de la glucosa en la sacarificación posterior, en comparación con la biomasa que contiene celulosa tratada obtenida por procesamiento en condiciones idénticas, con la única excepción de que la mezcla de tratamiento no comprende ningún compuesto de fórmula (I). Por razones económicas, la concentración de los compuestos de fórmula (I) es preferiblemente de no más del 25 % en peso con base en el peso total de la biomasa que contiene celulosa presente en la mezcla de tratamiento. Además, ciertos compuestos de fórmula (I) se comportan como tensioactivos, y a una alta concentración de tensioactivos se puede formar espuma en la mezcla de tratamiento, lo cual es perjudicial para el procesamiento de la mezcla de tratamiento.

30 Preferiblemente, en la mezcla de tratamiento, la cantidad total de biomasa que contiene celulosa, agua, ácido sulfúrico y compuestos de fórmula (I) es al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 98 % en peso, más preferiblemente al menos 99 % en peso con base en el peso total de la mezcla de tratamiento.

35 Preferiblemente, la mezcla de tratamiento usada en el procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene añadiendo una solución acuosa de tratamiento que contiene ácido sulfúrico y uno o más compuestos de fórmula (I) a dicha biomasa que contiene celulosa.

40 Preferiblemente, la solución acuosa de tratamiento definida anteriormente se agrega a la biomasa que contiene celulosa en una cantidad tal que se obtiene una mezcla de tratamiento que comprende 3 % en peso a 75 % en peso, más preferiblemente 8 % en peso a 70 % en peso, aún más preferiblemente 15 % en peso a 60 % en peso, lo más preferiblemente 25 % en peso a 50 % en peso, particularmente preferiblemente 30 % en peso a 45 % en peso de biomasa que contiene celulosa, en cada caso con base en el peso total de dicha mezcla de tratamiento.

45 Preferiblemente, la concentración de ácido sulfúrico en dicha solución acuosa de tratamiento está en el intervalo de 0,1 % en peso a 5,5 % en peso, preferiblemente 0,2 % en peso a 5,0 % en peso, más preferiblemente 0,3 % en peso a 3,0 % en peso, más preferiblemente 0,4 % en peso a 1,5 % en peso en cada caso con base en el peso total de dicha solución acuosa de tratamiento.

Preferiblemente, la concentración total de los compuestos de fórmula (I) en dicha solución acuosa de tratamiento está en el intervalo de 0,01 % en peso a 5 % en peso, preferiblemente 0,05 % en peso a 3,0 % en peso, más preferiblemente 0,1 % en peso a 2,0 % en peso, lo más preferiblemente de 0,1 % en peso a 1,0 % en peso en cada caso con base en el peso total de dicha solución acuosa de tratamiento.

5 Más preferiblemente, en dicha solución acuosa de tratamiento,

- la concentración de ácido sulfúrico está en el intervalo de 0,1 % en peso a 5,5 % en peso, preferiblemente 0,2 % en peso a 5,0 % en peso, más preferiblemente 0,3 % en peso a 3,0 % en peso, más preferiblemente 0,4 % en peso a 1,5 % en peso

y

10 - la concentración total de compuestos de fórmula (I) en dicha solución acuosa de tratamiento está en el intervalo de 0,01 % en peso a 5 % en peso, preferiblemente 0,05 % en peso a 3,0 % en peso, más preferiblemente 0,1 % en peso a 2,0 % en peso, más preferiblemente 0,1 % en peso a 1,0 % en peso

en cada caso con base en el peso total de dicha solución acuosa de tratamiento.

Condiciones de procesamiento

15 En el procedimiento de la presente invención, dicha mezcla de tratamiento se somete a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 220 °C, en el que la presión se selecciona de manera que al menos una parte del agua se encuentre en estado líquido.

20 Cuando la temperatura está por debajo de 100 °C, el rendimiento de glucosa que se puede obtener por sacarificación de dicha biomasa que contiene celulosa tratada se reduce significativamente. Cuando la temperatura es superior a 220 °C, la cantidad de subproductos indeseables que resultan de la descomposición de celulosa y/o hemicelulosa, tales como furanos, furfural e hidroximetil furfural, es demasiado alta. La formación de estos subproductos reduce la cantidad de celulosa disponible para la sacarificación y/o inhibe la actividad de las enzimas necesarias para la sacarificación enzimática.

25 Con respecto a la selección de la presión, es importante que la presión sea suficientemente alta para evitar la vaporización completa del agua, a fin de permitir la interacción entre la biomasa que contiene celulosa y el ácido sulfúrico disuelto en agua. Por otro lado, por razones económicas y técnicas, la presión es preferiblemente lo más baja posible.

30 Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la presente invención, una temperatura en el intervalo de 100 °C a 220 °C a una presión en el intervalo de 100 kPa a 4.000 kPa (en el que la presión se selecciona de modo que al menos una parte del agua se encuentra en estado líquido) se mantiene durante una duración de no más de 120 minutos, preferiblemente de no más de 60 minutos, aún más preferiblemente de no más de 30 minutos, particularmente preferiblemente de no más de 20 minutos y lo más preferiblemente de no más de 10 minutos. Posteriormente, la mezcla de tratamiento se deja enfriar y/o se reduce la presión.

35 Preferiblemente, la temperatura está en un intervalo de 110 °C a 180 °C, preferiblemente de 120 °C a 175 °C. Preferiblemente, la presión está en un intervalo de 100 kPa a 1.600 kPa, más preferiblemente de 100 kPa a 1.300 kPa, más preferiblemente de 100 kPa a 1000 kPa. Más preferiblemente, la temperatura está en un intervalo de 110 °C a 180 °C, preferiblemente de 120 °C a 175 °C, y la presión está en un intervalo de 100 kPa a 1600 kPa, preferiblemente de 100 kPa a 1.300 kPa, más preferiblemente de 100 kPa a 1.000 kPa.

40 El experto en la materia es consciente de la interdependencia entre los parámetros de concentración de ácido sulfúrico, la temperatura y la duración del tratamiento. Por lo tanto, cuanto menor sea la concentración de ácido sulfúrico, más alta será la temperatura y/o la duración del tratamiento que se seleccionará y viceversa (véase también más arriba). Con base en su conocimiento, el experto en la materia seleccionará los parámetros correspondientes o determinará la combinación adecuada de dichos parámetros mediante la simple experimentación de rutina.

45 Especialmente preferido es 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.

Más preferido es 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 y la composición de la mezcla de tratamiento.

50 En este sentido, se prefiere especialmente un procedimiento de acuerdo con la presente invención que comprende las etapas de

- preparar una solución acuosa de tratamiento que contiene 0,4 % en peso a 1,5 % en peso de ácido sulfúrico y 0,1 % en peso a 1 % en peso de uno o más compuestos de fórmula (I)

- adicionar dicha solución acuosa de tratamiento a dicha biomasa que contiene celulosa de modo que se obtenga una mezcla de tratamiento que comprende dicha biomasa que contiene celulosa, agua y ácido sulfúrico y uno o más compuestos de fórmula (I), comprendiendo dicha mezcla de tratamiento 30 % en peso a 45 % en peso de biomasa que contiene celulosa, con base en el peso total de dicha mezcla de tratamiento

- 5 - someter dicha mezcla de tratamiento a una temperatura en el intervalo de 120 °C a 175 °C, en el que dicha temperatura se mantiene durante una duración de no más de 40 minutos para generar una biomasa que contiene celulosa tratada.

En el procedimiento definido anteriormente, el uno o más compuestos de fórmula (I) se seleccionan preferiblemente entre los compuestos preferidos definidos anteriormente de fórmula (I).

10 Equipo de procesamiento

Para permitir un procesamiento eficiente de la biomasa que contiene celulosa de acuerdo con la presente invención, es importante que los constituyentes sólidos de la mezcla de reacción estén en contacto íntimo con la fase líquida de la mezcla de reacción y, si están presentes, vapor formado por vaporización parcial del agua de la mezcla. Este contacto íntimo preferiblemente existe todo el tiempo en que la mezcla de reacción se somete a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 220 °C a una presión en el intervalo de 100 kPa a 4.000 kPa (en el que la presión se selecciona de manera que al menos una parte del agua está en estado líquido). Por consiguiente, para el procedimiento de la presente invención, se puede usar cualquier tipo de reactor que permita cumplir esta condición.

Más específicamente, un reactor giratorio, por ejemplo, en forma de un tambor giratorio puede ser utilizado. Alternativamente, se puede usar un reactor que tiene medios para mezclar los reactivos, por ejemplo, un reactor de tanque agitado. Se pueden aplicar diferentes medios de mezcla, por ejemplo, un mezclador de amasado, mezclador de paleta, mezclador de cinta.

Otro tipo adecuado de reactor es un reactor de percolación en el que la biomasa que contiene celulosa se mantiene en un lecho fijo, por ejemplo, una columna, un tubo, un tambor o un recipiente, y la solución acuosa de tratamiento que comprende ácido sulfúrico y uno o más compuestos de fórmula (I) fluye a través del lecho, por ejemplo, un tipo de reactor de lecho de goteo que permite un flujo de líquido que implica un volumen relativamente pequeño de líquido. Preferiblemente, el reactor está diseñado para permitir la recirculación de la solución acuosa de tratamiento que comprende ácido sulfúrico y uno o más compuestos de fórmula (I).

Un tipo de reactor adecuado adicional es un reactor de tipo tornillo. En este tipo de reactor, se proporciona una mezcla radial de sólidos (es decir, la biomasa que contiene celulosa) a lo largo del eje del reactor, y la solución acuosa de tratamiento que comprende ácido sulfúrico y uno o más compuestos de fórmula (I) fluye en el mismo sentido de la corriente o en contracorriente a los sólidos. Si está presente, el vapor formado por la vaporización parcial del agua de la solución acuosa de tratamiento es un componente adicional de dicho flujo en el mismo sentido de la corriente o en contracorriente a los sólidos.

También son posibles combinaciones de los tipos de reactor mencionados anteriormente.

- 35 El procedimiento puede operarse en un modo de operación discontinua, semicontinua o continua.

El calentamiento de la mezcla de tratamiento a la temperatura de procesamiento deseada se logra mediante calentamiento eléctrico, vapor u otros medios adecuados conocidos por los expertos en la técnica.

El reactor puede diseñarse como un reactor de una sola etapa, de modo que para etapas de procesamiento adicionales como la sacarificación, la biomasa que contiene celulosa tratada se retira del reactor y se transfiere a uno o más reactores adicionales en los que se llevan a cabo tales etapas de procesamiento adicionales. Alternativamente, el reactor puede diseñarse como un reactor de múltiples etapas que permita la posterior sacarificación de la biomasa que contiene celulosa tratada sin sacar la biomasa que contiene celulosa tratada fuera del reactor.

Etapas adicionales de procesamiento

- 45 Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la presente invención comprende además una etapa seleccionada del grupo que consiste en

- sacarificación de la biomasa que contiene celulosa tratada para que se formen glucosa y/u otros azúcares y, opcionalmente, fermentación y/o procesamiento químico de la glucosa formada y/u otros azúcares,

y

- 50 - procesamiento posterior de la biomasa que contiene celulosa tratada para obtener la pulpa de disolución.

En una primera alternativa preferida, la sacarificación de la biomasa que contiene celulosa tratada se efectúa por medio de enzimas (sacarificación enzimática, a veces también denominada etapa de hidrólisis enzimática). En la

etapa de sacarificación enzimática, se agregan enzimas adecuadas a la biomasa que contiene celulosa tratada para convertir la celulosa contenida en glucosa y/u otros azúcares, por ejemplo, xilosa. Los reactores adecuados, las condiciones de procesamiento y las enzimas para la sacarificación enzimática son conocidos por los expertos en la técnica. La etapa de sacarificación enzimática se realiza generalmente en reactores de tanque agitado o fermentadores bajo condiciones controladas de pH, temperatura y mezcla. La etapa de sacarificación enzimática puede durar hasta 200 horas. La sacarificación enzimática se lleva a cabo generalmente a temperaturas de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 65 °C, en particular a aproximadamente 50 °C, y a un pH en el intervalo de aproximadamente 4 y aproximadamente 6, especialmente a aproximadamente pH 5,5. Para producir glucosa que puede ser metabolizada por la levadura, la sacarificación enzimática se realiza típicamente en presencia de una enzima beta-glucosidasa. Preferiblemente, se usa una formulación de enzima que comprende una o más enzimas seleccionadas del grupo que consiste en beta-glucosidasas, exocelobiohidrolasas, endo y exoglucanasas, hidrolasas de glucósido y xilanasas. En algunos casos, es preferible usar enzimas que sean térmicamente estables y permitan que la sacarificación enzimática se lleve a cabo a temperaturas de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 80 °C.

En una segunda alternativa preferida, la sacarificación se logra mediante el procesamiento químico, especialmente el termoquímico, de la biomasa que contiene celulosa tratada, dicho procesamiento químico no involucra enzimas. Más específicamente, los azúcares fermentables y la lignina son producibles a partir de la biomasa que contiene celulosa tratada (obtenible por el procedimiento de la presente invención) por tratamiento con un fluido supercrítico o casi supercrítico o por tratamiento hidrotérmico.

Los azúcares obtenidos por la sacarificación de la biomasa que contiene celulosa tratada pueden servir como materia prima para obtener una pluralidad de productos adicionales, ya sea por fermentación o por procesamiento químico de los azúcares obtenidos por la sacarificación de la biomasa que contiene celulosa tratada.

En la etapa de fermentación, la glucosa obtenida por sacarificación de la biomasa que contiene celulosa tratada es fermentada a etanol por un organismo de fermentación, tal como levadura. Los reactores adecuados, las condiciones de procesamiento y los organismos de fermentación para la fermentación son conocidos por los expertos en la técnica. Las etapas de la sacarificación enzimática y de la fermentación se realizan simultáneamente en un recipiente o en recipientes separados. En la primera alternativa, la fermentación se lleva a cabo simultáneamente con la sacarificación enzimática en el mismo recipiente bajo condiciones controladas de pH, temperatura y mezcla. Los productos típicos de la fermentación de la glucosa incluyen etanol, butanol, butanodiol, ácido láctico, aminoácidos y ácido succínico.

El procesamiento químico de los azúcares obtenidos mediante la sacarificación de la biomasa que contiene celulosa tratada se refiere a procesos en los que dichos azúcares se someten a una reacción química que no implica la fermentación para obtener otros productos químicos. Preferiblemente, dicha reacción química se lleva a cabo en presencia de uno o más catalizadores que no son enzimas. Los productos típicos que se pueden obtener mediante el procesamiento químico de la glucosa incluyen alcoholes de azúcar, ácidos de azúcar, hidroximetilfurfural y sus derivados.

En un procedimiento preferido de la presente invención, la fase líquida de la mezcla de tratamiento se separa, al menos parcialmente, de la biomasa que contiene celulosa tratada antes de la sacarificación de la biomasa que contiene celulosa tratada, por ejemplo, por filtración y posterior lavado de la biomasa que contiene celulosa tratada. La fase líquida de la mezcla de tratamiento consiste en una solución acuosa, que contiene azúcares hemicelulósicos (por ejemplo, xilosa) y otros productos de descomposición solubles en agua formados en la etapa de someter la mezcla de tratamiento a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 220 °C a una presión en el intervalo de 100 kPa a 4.000 kPa. Esta solución acuosa se puede utilizar como materia prima para procesos adicionales. Los productos típicos que se pueden obtener mediante el procesamiento químico de xilosa incluyen alcoholes de azúcar, ácidos de azúcar, furfural y derivados de los mismos.

La separación de los constituyentes líquidos de la mezcla de tratamiento de la biomasa que contiene celulosa tratada antes de la sacarificación enzimática tiene la ventaja de que los subproductos solubles en agua como furanos, furfural e hidroximetilfurfural pueden actuar como inhibidores de enzimas que se eliminan de la biomasa que contiene celulosa tratada que se somete a separación enzimática. Una desventaja de este procedimiento específico es que los compuestos de fórmula (I) pueden eliminarse de la biomasa que contiene celulosa tratada, de modo que cualquier posible efecto positivo (como se describió anteriormente) de la presencia de compuestos de fórmula (I) durante la sacarificación enzimática puede ser reducido.

En un procedimiento preferido alternativo de acuerdo con la presente invención, las enzimas para la sacarificación se añaden a la mezcla de tratamiento que comprende la biomasa que contiene celulosa tratada sin la eliminación previa de la fase líquida de la biomasa que contiene celulosa tratada, reduciendo así la complejidad de el procedimiento de procesamiento general. Además, en este procedimiento, los compuestos de fórmula (I) permanecen en la biomasa que contiene celulosa tratada, de modo que los efectos positivos descritos anteriormente se pueden obtener tanto como sea posible. Para este procedimiento específico de la presente invención, es especialmente importante que la concentración de ácido en la mezcla de tratamiento sea baja y que la etapa de someter la mezcla de tratamiento a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 220 °C a una presión en el intervalo

de 100 kPa a 4.000 kPa se lleva a cabo de tal manera que la cantidad de subproductos como furanos, furfural e hidroximetilfurfural que pueden actuar como inhibidores de enzimas sea lo más pequeña posible. Si es necesario, el ácido en la mezcla de tratamiento se neutraliza para ajustar el pH a un valor adecuado para la sacarificación enzimática.

5 Otro campo de aplicación de la presente invención se relaciona con la producción de pulpa de disolución. La pulpa de disolución (también llamada celulosa de disolución) es una pulpa de madera blanqueada o linteres de algodón que tiene un alto contenido de celulosa (> 90 %). Tiene un alto nivel de brillo y una distribución uniforme de peso molecular. Esta pulpa se fabrica para usos que requieren una alta pureza química y, en particular, un bajo contenido de hemicelulosa, ya que la hemicelulosa puede interferir con los procesos posteriores. La pulpa de disolución se llama así porque no está hecha en papel, sino que se disuelve en un solvente o por derivación en una solución homogénea, lo que la hace completamente accesible químicamente y elimina cualquier estructura fibrosa restante. Una vez disuelta, se puede hilar en fibras textiles o reaccionar químicamente para producir celulosas derivatizadas, como el triacetato de celulosa, un material similar al plástico formado en fibras o películas, o éteres de celulosa como la metilcelulosa, que se usa como espesante. La pulpa de disolución se produce principalmente químicamente a partir de la madera para pulpa mediante el proceso de sulfito o el proceso kraft con una etapa previa de hidrólisis ácida para eliminar las hemicelulosas. Como se señaló anteriormente, en la biomasa que contiene celulosa tratada obtenible por el procedimiento de la presente invención, el contenido de hemicelulosa y/o lignina típicamente disminuye debido a la descomposición hasta xilosa. Por lo tanto, la biomasa que contiene celulosa tratada que se puede obtener mediante el procedimiento de la presente invención es adecuada para un procesamiento adicional para obtener la pulpa de disolución.

A continuación, la invención se describe adicionalmente por medio de ejemplos.

Ejemplos

1. Pretratamiento de la biomasa que contiene celulosa:

Un autoclave con un agitador de anclaje se llena con una mezcla de tratamiento que consiste en

25 - una cantidad de paja cortada como se especifica en la tabla 1 a continuación,
 - y una solución acuosa de tratamiento que comprende ácido sulfúrico en la concentración especificada en las tablas 1-4 (ejemplos 6-9, 12-14, 16-18, 20) y opcionalmente un compuesto de fórmula (I) o un aditivo de comparación que no es un compuesto de fórmula (I) (ejemplos 2-5 y 11) como se especifica en tipo y concentración en la tabla 1-4.

30 En la mezcla de tratamiento definida anteriormente, la fracción en peso de paja cortada corresponde al 5 % del peso total de la mezcla de tratamiento, y la fracción en peso de la solución acuosa de tratamiento corresponde al 95 % del peso total de la mezcla de tratamiento.

35 En lo sucesivo, los compuestos de fórmula (I) y los aditivos de comparación que no son compuestos de fórmula (I) se denominan comúnmente aditivos. Para la estructura química de dichos aditivos, véase la tabla 5 más adelante. Todos los aditivos son tensioactivos de uso común que están disponibles comercialmente. Para comparación, los ejemplos 1, 10, 15, 19, 21 y 22 se llevan a cabo utilizando una solución acuosa de tratamiento que comprende ácido sulfúrico en la concentración especificada en las tablas 1-4 y sin aditivo.

Para preparar las soluciones de tratamiento acuosas definidas anteriormente, una solución acuosa que comprende 96 % en peso de ácido sulfúrico se diluye con agua desionizada.

40 El autoclave se purga tres veces con gas nitrógeno y la mezcla de tratamiento se calienta a la temperatura objetivo especificada en las tablas 1-4 con agitación (50 rpm). La presión resultante está en el intervalo de 280 kPa a 340 kPa. Después de alcanzar la temperatura deseada, la temperatura se mantiene durante el intervalo de tiempo según las tablas 1-4. A continuación, se apaga el calentamiento, la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y luego el autoclave se relaja y se vacía. La mezcla obtenida que comprende biomasa que contiene celulosa tratada se filtra a través de una frita (tamaño de poro 2), y se determina el peso de la fase líquida obtenida como filtrado, véanse las tablas 1-4. Se determina el peso de la biomasa que contiene celulosa tratada (fase sólida) obtenida como residuo de filtración, véanse las tablas 1-4, y luego una muestra de la biomasa que contiene celulosa tratada obtenida se somete a sacarificación enzimática como se describe a continuación.

2. Sacarificación enzimática de biomasa que contiene celulosa:

45 Se pesan 4,50 g de la biomasa que contiene celulosa tratada obtenida como se describió anteriormente en un tubo de 50 mL y se llena con agua desionizada que contiene 0,1 % en peso de azida sódica hasta un volumen de 30 mL. Se ajusta un valor de pH de 5,5 mediante la adición de tampón de fosfato 100 mM y una formulación de enzima que comprende una o más enzimas seleccionadas del grupo que consiste en beta-glucosidasas, exo-celobiohidrolasas, endo y exo-glucanasas, se añaden glucósido hidrolasas y xilanasas en la concentración como se especifica en las tablas 1-4. Opcionalmente, se agrega un compuesto de fórmula (I), como se especifica en tipo y concentración en la tabla 4 a la solución de sacarificación (ejemplos 21 y 22). La mezcla se incuba en un mezclador térmico Eppendorf a

350 rpm y 53 °C (50 °C interno). A ciertos intervalos especificados en las tablas 1-4, se retiraron muestras de 1 mL y se diluyeron 1:1 con agua. Después de la centrifugación de la muestra, se analiza el sobrenadante transparente mediante HPLC para determinar las concentraciones de glucosa y xilosa.

5 Los "rendimientos" indicados en las tablas 1-4 son rendimientos absolutos expresados en unidades arbitrarias o rendimientos absolutos normalizados. Por lo tanto, los rendimientos en las tablas 1-4 no se basan en un rendimiento teórico. Los rendimientos de glucosa obtenidos después de 24 horas y 48 horas de sacarificación enzimática se extrapolan a la cantidad de biomasa que contiene celulosa tratada y se normalizan con respecto al rendimiento después de 24 horas de sacarificación enzimática de acuerdo con el ejemplo de comparación correspondiente (tratamiento previo usando una solución de tratamiento acuoso que contiene ácido sulfúrico y sin aditivo).

10 La Tabla 1 muestra una serie de experimentos (ejemplos 1-9) en los que el pretratamiento y la sacarificación enzimática se llevan a cabo en las mismas condiciones con la excepción del aditivo en la mezcla de tratamiento. Para comparación, se proporciona el ejemplo 1 en el que la solución acuosa de tratamiento no contiene ningún aditivo. Sorprendentemente, se ha encontrado que la presencia de un compuesto de fórmula (I) en la mezcla de tratamiento da como resultado un mayor rendimiento de glucosa después de 24 y 48 horas de sacarificación enzimática (ejemplos 6-9), en comparación con el ejemplo 1 donde no hay aditivo presente en la mezcla de tratamiento. Por otro lado, la presencia de un aditivo de comparación en la mezcla de tratamiento (ejemplos 2-5) en lugar de un compuesto de fórmula (I) produce un aumento significativamente menor del rendimiento de glucosa después de 24 horas y 48 horas de sacarificación enzimática.

20 La Tabla 2 muestra otra serie de experimentos (ejemplos 101-14) en los que el pretratamiento y la sacarificación enzimática se llevan a cabo en las mismas condiciones con la excepción del aditivo en la mezcla de tratamiento. Nuevamente, se ha encontrado que la presencia de un compuesto de fórmula (I) en la mezcla de tratamiento da como resultado un mayor rendimiento de glucosa después de 24 y 48 horas de sacarificación enzimática (ejemplos 12-14), en comparación con el ejemplo 10 donde no hay aditivo presente en la mezcla de tratamiento, y con el ejemplo 11, donde está presente un aditivo de comparación en la mezcla de tratamiento. De hecho, la presencia del aditivo de comparación del ejemplo 11 da como resultado una ligera disminución del rendimiento de las glucosas después de 24 horas de sacarificación.

25 Los resultados de las tablas 1 y 2 indican una fuerte influencia de la estructura química de dichos aditivos en la mezcla de tratamiento. Además, la tabla 1 muestra el efecto del tamaño de la molécula. Aunque los aditivos de los ejemplos 4 a 8 tienen una estructura química similar, los aditivos de los ejemplos 4 y 5, que tienen una cantidad menor de unidades de óxido de etileno que los aditivos de los ejemplos 6 a 8, tienen un efecto inferior. Debido a su bajo número de unidades de óxido de etileno, los aditivos de los ejemplos 4 y 5 no son compuestos de fórmula (I) como se definió anteriormente.

30 La Tabla 3 muestra una serie de experimentos (ejemplos 16-18) en los que se demuestra la influencia de la dosificación de enzima en el rendimiento de glucosa. Del ejemplo 16 al 18, la dosis de enzima se reduce sucesivamente. Para comparación, se proporciona el ejemplo 15 en el que la solución acuosa de tratamiento no contiene ningún aditivo y la dosis de la enzima es idéntica al ejemplo 16. En los ejemplos 15-18, todos los demás parámetros del tratamiento previo y la sacarificación enzimática son idénticos (la masa de partida diferente de paja cortada está compensada por una mayor cantidad de solución acuosa de tratamiento para ajustar las fracciones en peso definidas anteriormente de paja picada y solución acuosa de tratamiento en la mezcla de tratamiento). Los resultados muestran que incluso en el ejemplo 18 con una dosis de enzima de solo el 25 % de la de los ejemplos 15 y 16, el rendimiento de glucosa es significativamente mayor que en el ejemplo 15. Esto indica que el tratamiento previo de acuerdo con el procedimiento de la presente invención permite una reducción de la dosis de enzima en la sacarificación enzimática de la biomasa que contiene celulosa tratada sin comprometer el rendimiento de las glucosas. Esta es una ventaja significativa porque los costos de la formulación enzimática necesaria para la sacarificación enzimática son bastante altos y constituyen un serio obstáculo contra la amplia aplicación de los procesos enzimáticos.

35 La Tabla 4 muestra una serie de experimentos (ejemplos 20-22) en los que se demuestra la influencia del momento en que se agrega el compuesto de fórmula (I). En el ejemplo 20, un compuesto de fórmula (I) está presente en la mezcla de tratamiento. En los ejemplos de comparación 21 y 22, no está presente ningún compuesto de fórmula (I) en la mezcla de tratamiento, pero se agrega un compuesto de fórmula (I) a la solución de sacarificación en la concentración especificada en la tabla 4. Este enfoque se describe en la publicación Bioresource Technology 169 (2014) 713-722. Para una comparación adicional, se proporciona un ejemplo 19 en el que ni la mezcla de tratamiento ni la solución de sacarificación contienen ningún aditivo. En los ejemplos 19-22, todos los demás parámetros de pretratamiento y sacarificación enzimática son idénticos (la masa inicial diferente de paja cortada se compensa con una mayor cantidad de solución acuosa de tratamiento para ajustar las fracciones en peso definidas anteriormente de paja cortada y solución acuosa de tratamiento en la mezcla de tratamiento). Los resultados muestran que la presencia de un compuesto de fórmula (I) en la solución de sacarificación tiene solo un efecto muy bajo en el rendimiento de la glucosa, incluso si la concentración de dicho compuesto de fórmula (I) en la solución de sacarificación es significativamente mayor (ejemplo 22) que la concentración de dicho compuesto de fórmula (I) en la mezcla de tratamiento utilizada en el ejemplo paralelo 20. Este hallazgo muestra que el procedimiento de acuerdo

con la presente invención proporciona un enfoque más eficiente para aumentar el rendimiento de glucosa, en comparación con enfoque descrito en Bioresource Technology 169 (2014) 713-722.

5 Se hace notar que en los ejemplos descritos anteriormente, la concentración de biomasa que contiene celulosa con base en el peso total de la mezcla de tratamiento es bastante cercana al límite inferior del intervalo preferido definido anteriormente de 3 % en peso a 75 % en peso. Sin embargo, es práctica común en el campo técnico de la presente invención que el efecto de un aditivo con respecto a la biomasa se estudie inicialmente en presencia de una baja concentración de biomasa. Con base en los resultados obtenidos de los ejemplos descritos en el presente documento, el experto en la materia basándose en su conocimiento es capaz de escalar rutinariamente el procedimiento de la presente invención a concentraciones más altas de biomasa que contiene celulosa.

Tabla 1

Ejemplo No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pretratamiento de paja cortada para producir biomasa que contiene celulosa tratada									
Masa de paja cortada /g	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Ácido sulfúrico conc. % en peso de solución acuosa de tratamiento	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Tipo aditivo y conc. % en peso de solución acuosa de tratamiento	/	0,25 % Aditivo 1	0,25 % Aditivo 3	0,25 % Aditivo 4	0,25 % Aditivo 5	0,25 % Aditivo 6	0,25 % Aditivo 7	0,25 % Aditivo 8	0,25 % Aditivo 9
Temperatura /°C	155	155	155	155	155	155	155	155	155
Tiempo de espera a la temperatura deseada/min	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fase líquida (filtrado)/g	112,8	121,2	106,2	118,8	114,6	114,2	111,5	113,7	123,9
Fase sólida (residuo de filtración)/g	27,3	22,9	37,4	21,8	24,1	25,6	27,1	25,8	20,9
Sacarificación enzimática									
Biomasa que contiene celulosa tratada usada /g	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
Dosis de enzima / mg de Proteína por g de biomasa que contiene celulosa tratada seca	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Concentración de glucosa después de 24 h/ mg/mL	9,63	12,23	8,21	12,52	11,86	13,03	12,24	12,51	15,84
Concentración de glucosa después de 48 h/ mg/mL	10,76	13,23	8,51	14,00	13,21	14,11	13,22	13,98	17,54
Cálculos									
factor de biomasa que contiene celulosa 'tratada/usada en sacarificación'	6,07	5,09	8,31	4,84	5,36	5,69	6,02	5,73	4,64
Rendimiento extrapolado de glucosa a partir de biomasa que contiene celulosa tratada/absoluto									
Glucosa después de 24 h de sacarificación enzimática / mg/mL	58,40	62,25	68,20	60,65	63,49	74,14	73,70	71,70	73,59
Glucosa después de 48 h de sacarificación enzimática / mg/mL	65,29	67,31	70,71	67,80	70,74	80,30	79,64	80,14	81,45
Norma: Glucosa después de 24 h de sacarificación enzimática / (pretratamiento sin aditivo)	58,40	58,40	58,40	58,40	58,40	58,40	58,40	58,40	58,40
Rendimiento de glucosa a partir de biomasa que contiene celulosa tratada/normalizado									
Glucosa después de 24 h de sacarificación enzimática	1,00	1,07	1,17	1,04	1,09	1,27	1,26	1,23	1,26
Glucosa después de 48 h de sacarificación enzimática	1,12	1,15	1,21	1,16	1,21	1,37	1,36	1,37	1,39

Tabla 2

Ejemplo No.	10	11	12	13	14
Pretratamiento de paja cortada para producir biomasa que contiene celulosa tratada					
Masa de paja cortada /g	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Ácido sulfúrico conc./% en peso de solución acuosa de tratamiento	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Tipo aditivo y conc./% en peso de solución acuosa de tratamiento	/	0,25 % Aditivo 2	0,25 % Aditivo 10	0,25 % Aditivo 11	0,25 % Aditivo 6
Temperatura /°C	155	155	155	155	155
Tiempo de espera a la temperatura deseada/min	0	0	0	0	0
Fase líquida (filtrado)/g	115,9	118,4	112,2	119,6	115,8
Fase sólida (residuo de filtración)/g	25,3	24,1	30,0	25,1	26,5
Sacarificación enzimática					
Biomasa que contiene celulosa tratada usada /g	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
Dosis de enzima/mg de Proteína por g de biomasa que contiene celulosa tratada seca	5	5	5	5	5
Concentración de glucosa después de 24 h/ mg/mL	7,70	7,82	8,80	10,81	12,67
Concentración de glucosa después de 48 h/ mg/mL	8,48	9,18	11,18	12,59	14,12
Cálculos					
factor de biomasa que contiene celulosa 'tratada/usada en sacarificación'	5,62	5,36	6,67	5,58	5,89
Rendimiento extrapolado de glucosa a partir de biomasa que contiene celulosa tratada/absoluto					
Glucosa después de 24 h de sacarificación enzimática/mg/mL	43,27	41,89	58,69	60,31	74,61
Glucosa después de 48 h de sacarificación enzimática/mg/mL	47,70	49,17	74,53	70,22	83,14
Norma: Glucosa después de 24 h de sacarificación enzimática/(pretratamiento sin aditivo)	43,27	43,27	43,27	43,27	43,27
Rendimiento de glucosa a partir de biomasa que contiene celulosa tratada/normalizado					
Glucosa después de 24 h de sacarificación enzimática	1,00	0,97	1,36	1,39	1,72
Glucosa después de 48 h de sacarificación enzimática	1,10	1,14	1,72	1,62	1,92

Tabla 3

Ejemplo No.	15	16	17	18
Pretratamiento de paja cortada para producir biomasa que contiene celulosa tratada				
Masa de paja cortada /g	15	22,5	22,5	22,5
Ácido sulfúrico conc./% en peso de solución acuosa de tratamiento	0,35	0,35	0,35	0,35
Tipo aditivo y conc./% en peso de solución acuosa de tratamiento	/	0,25 % Aditivo 6	0,25 % Aditivo 6	0,25 % Aditivo 6
Temperatura /°C	155	155	155	155
Tiempo de espera a la temperatura deseada/min	0	0	0	0
Fase líquida (filtrado)/g	242,7	364,5	364,5	364,5
Fase sólida (residuo de filtración)/g	38,7	66,4	66,4	66,4
Sacarificación enzimática				
Biomasa que contiene celulosa tratada usada /g	4,50	4,50	4,50	4,50
Dosis de enzima/mg de Proteína por g de biomasa que contiene celulosa tratada seca	5	5	2,5	1,25
Concentración de glucosa después de 24 h/ mg/mL	13,11	15,25	13,50	9,71
Concentración de glucosa después de 48 h/ mg/mL	14,09	15,50	14,65	12,44
Cálculos				
factor de biomasa que contiene celulosa 'tratada/usada en sacarificación'	8,60	14,76	14,76	14,76
Rendimiento extrapolado de glucosa a partir de biomasa que contiene celulosa tratada/absoluto				
Glucosa después de 24 h de sacarificación enzimática/mg/mL	112,75	224,95	199,19	143,34
Glucosa después de 48 h de sacarificación enzimática/mg/mL	121,21	228,65	216,17	183,54

(continuación)

Rendimiento extrapolado de glucosa a partir de biomasa que contiene celulosa tratada/absoluto				
Norma: Glucosa después de 24 h de sacarificación enzimática/(pretratamiento sin aditivo)	112,75	112,75	112,75	112,75
Glucosa después de 24 h de sacarificación enzimática	1,00	2,00	1,77	1,27
Glucosa después de 48 h de sacarificación enzimática	1,08	2,03	1,92	1,63

Tabla 4

Ejemplo No.	19	20	21	22
Pretratamiento de paja cortada para producir biomasa que contiene celulosa tratada				
Masa de paja cortada /g	15	22,5	15	15
Ácido sulfúrico conc./% en peso de solución acuosa de tratamiento	0,35	0,35	0,35	0,35
Tipo aditivo y conc./% en peso de solución acuosa de tratamiento	/	0,25 % Aditivo 6	/	/
Temperatura /°C	155	155	155	155
Tiempo de espera a la temperatura deseada/min	0	0	0	0
Fase líquida (filtrado)/g	242,7	364,5	242,7	242,7
Fase sólida (residuo de filtración)/g	38,7	66,4	38,7	38,7
Sacarificación enzimática				
Biomasa que contiene celulosa tratada usada /g	4,50	4,50	4,50	4,50
Dosis de enzima/mg de Proteína por g de biomasa que contiene celulosa tratada seca	5	5	5	5
Concentración de glucosa después de 24 h/ mg/mL	/	/	0,25 % Aditivo 6	5,00 % Aditivo 6
Concentración de glucosa después de 48 h/ mg/mL	13,11	15,25	13,29	14,09
Biomasa que contiene celulosa tratada usada /g	14,09	15,50	14,08	14,68
Cálculos				
factor de biomasa que contiene celulosa 'tratada/usada en sacarificación'	8,60	14,76	8,60	8,60
Rendimiento extrapolado de glucosa a partir de biomasa que contiene celulosa tratada/absoluto				
Glucosa después de 24 h de sacarificación enzimática/mg/mL	112,75	224,95	114,29	121,17
Glucosa después de 48 h de sacarificación enzimática/mg/mL	121,21	228,65	121,08	126,22
Norma: Glucosa después de 24 h de sacarificación enzimática/(pretratamiento sin aditivo)	112,75	112,75	112,75	112,75
Rendimiento de glucosa a partir de biomasa que contiene celulosa tratada/normalizado				
Glucosa después de 24 h de sacarificación enzimática	1,00	2,00	1,01	1,07
Glucosa después de 48 h de sacarificación enzimática	1,08	2,03	1,07	1,12

Tabla 5

Nombre del aditivo	Compuesto de fórmula (I)	Estructura química
Aditivo 1	no	Alquil poliglucósido a base de alcoholes grasos C ₈ -C ₁₀ de origen vegetal natural
Aditivo 2	no	Alquil poliglucósido a base de alcoholes grasos C ₈ -C ₁₄ de origen vegetal natural
Aditivo 3	no	monolaurato de polioxietilén (20) sorbitán
Aditivo 4	no	polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 300 g/mol
Aditivo 5	no	polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio de 1.000 g/mol
Aditivo 6	sí	polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio de 3.400 g/mol
Aditivo 7	sí	polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio de 6.000 g/mol

ES 2 725 471 T3

(continuación)

Nombre del aditivo	Compuesto de fórmula (I)	Estructura química
Aditivo 8	sí	polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio de 9.000 g/mol
Aditivo 9	sí	Polialquilenglicol terminado en butilo en el que las unidades de óxido de etileno y óxido de propileno se distribuyen aleatoriamente, en el que la fracción de unidades de óxido de propileno con respecto a la cantidad total de unidades de óxido de alquileno está en el intervalo de 40 a 60 % y el número total de grupos óxido de alquileno está entre 100 y 150
Aditivo 10	sí	copolímero de bloque que tiene un bloque central de polipropilenglicol (masa molar = 1.750 g/mol) flanqueado por dos bloques de polietilenglicol en el que el porcentaje de dichos bloques de polietilenglicol de la masa molar de la molécula es del 40 %
Aditivo 11	sí	copolímero de bloques que tiene un bloque central de polipropilenglicol (masa molar = 1.750 g/mol) flanqueado por dos bloques de polietilenglicol en el que el porcentaje de dichos bloques de polietilenglicol de la masa molar de la molécula es del 80 %

REIVINDICACIONES

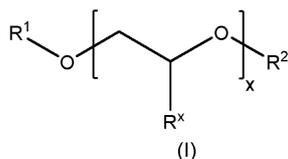
1. Procedimiento para procesar la biomasa que contiene celulosa.

que comprende la etapa de

5 someter una mezcla de tratamiento que comprende dicha biomasa que contiene celulosa, agua y ácido sulfúrico a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 220 °C a una presión en el intervalo de 100 a 4.000 kPa, en el que la presión se selecciona de manera que al menos una parte del agua esté en estado líquido

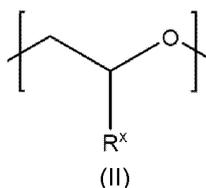
para generar una biomasa que contiene celulosa tratada,

en el que dicha mezcla de tratamiento comprende además uno o más compuestos de fórmula (I)



10 en la que en la fórmula (I)

R¹ y R² se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo y butilo, cada R^x en cualquiera de dichos grupos x (II)



15 es independientemente del significado de R^x en los otros grupos (II) seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo y propilo

x es un número entero de 50 a 250,

y además comprende una etapa de sacarificación de la biomasa que contiene celulosa tratada para que se formen glucosa y/u otros azúcares.

20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración de ácido sulfúrico en la mezcla de tratamiento está en el intervalo de 0,1 % en peso a 25 % en peso, basado en el peso total de la biomasa que contiene celulosa presente en la mezcla de tratamiento.

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

en dicha mezcla de tratamiento, la cantidad de ácido metanosulfónico es inferior al 100 % en peso, basado en el peso del ácido sulfúrico presente en la mezcla de tratamiento.

25 4. Procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que en uno o más de dichos compuestos de fórmula (I)

R¹ es hidrógeno

y

R² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, propilo y butilo, y

30 cada R^x en cualquiera de dichos grupos x (II) es independientemente del significado de R^x en los otros grupos (II) seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo y propilo

y

x es un número entero en el intervalo de 50 a 210.

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

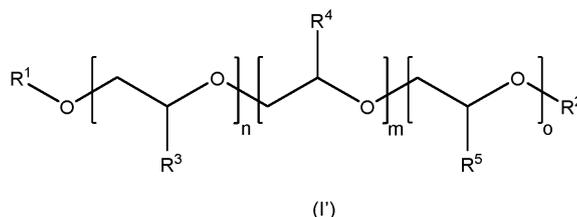
(a) en uno o más de dichos compuestos de fórmula (I), R^1 y R^2 se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno y metilo, cada R^x es hidrógeno y x es un número entero en el intervalo de 70 a 210

o

5 (b) en uno o más de dichos compuestos de fórmula (I) R^1 es hidrógeno o metilo, R^2 se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo y butilo y cada R^x es hidrógeno o metilo en el que $R^x = \text{hidrógeno}$ y $R^x = \text{metilo}$ se distribuyen al azar, en el que en cada molécula de dicho compuesto de fórmula (I) la fracción de grupos (II) en el que R^x es metilo con respecto a la cantidad total de grupos (II) está en el intervalo de 40 a 60 % y x es un número entero en el intervalo de 70 a 210

o

10 (c) uno o más de dichos compuestos de fórmula (I) se seleccionan del grupo que consiste en compuestos de fórmula (I')



en la que

R^1 y R^2 son hidrógeno o metilo

15 R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo y propilo, con la condición de que

- todos los n R^3 son idénticos, todos los m R^4 son idénticos y todos los o R^5 son idénticos

- R^4 no es idéntico a R^3 y R^4 no es idéntico a R^5 , n , m , o independientemente unos de otros son números enteros ≥ 1 , con la condición de que la suma de m , n y o está en el intervalo de 50 a 210.

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

dicha biomasa que contiene celulosa se selecciona del grupo que consiste en biomasa vegetal, residuos agrícolas, residuos forestales, residuos de procesamiento de azúcar, residuos de papel y mezclas de los mismos.

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

la temperatura en el intervalo de 100 °C a 220 °C a una presión en el intervalo de 100 kPa a 4.000 kPa,

25 en el que la presión se selecciona de manera que al menos una parte del agua se encuentre en estado líquido

se mantiene por una duración de no más de 120 minutos.

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

la temperatura está en un intervalo de 110 °C a 180 °C.

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

30 la presión está en un intervalo de 100 kPa a 1600 kPa.

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

dicha mezcla de tratamiento comprende del 3 % en peso al 75 % en peso, de biomasa que contiene celulosa con base en el peso total de dicha mezcla de tratamiento.

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

35 dicha mezcla de tratamiento se obtiene agregando una solución acuosa de tratamiento que contiene ácido sulfúrico y uno o más compuestos de fórmula (I) a dicha biomasa que contiene celulosa.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que en dicha solución acuosa de tratamiento

la concentración de ácido sulfúrico está en el intervalo de 0,1 % en peso a 5,5 % en peso, y/o

la concentración total de compuestos de fórmula (I) está en el intervalo de 0,01 % en peso a 5 % en peso, en cada caso basado en el peso total de dicha solución acuosa de tratamiento.

5 13. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la mezcla de tratamiento la cantidad total de biomasa que contiene celulosa, agua, ácido sulfúrico y compuestos de fórmula (I) es de al menos el 95 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de tratamiento.

14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una etapa seleccionada del grupo que consiste en

- fermentación y/o procesamiento químico de la glucosa formada y/u otros azúcares

y

10 - procesamiento posterior de la biomasa que contiene celulosa tratada para obtener la pulpa de disolución.

15. Uso de un compuesto de fórmula (I) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 y 5 para procesar biomasa que contiene celulosa,

en el que el procesamiento de biomasa que contiene celulosa comprende la etapa de

15 someter una mezcla de tratamiento que comprende dicha biomasa que contiene celulosa, agua y ácido sulfúrico a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 220 °C a una presión en el intervalo de 100 a 4.000 kPa, en el que la presión se selecciona de manera que al menos una parte del agua está en estado líquido para generar una biomasa que contiene celulosa tratada, en el que dicha mezcla de tratamiento comprende además uno o más compuestos de fórmula (I).