

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 228**

51 Int. Cl.:

C12P 7/40 (2006.01)

C12P 7/54 (2006.01)

C12P 7/56 (2006.01)

C13K 1/00 (2006.01)

C13K 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2016** **E 16188531 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020** **EP 3293268**

54 Título: **Proceso para la producción de un ácido orgánico a partir de una materia prima lignocelulósica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.01.2021

73 Titular/es:
INNVENTIA AB (100.0%)
Box 5604
114 86 Stockholm, SE

72 Inventor/es:
ROBERTSSON, VICTOR;
BERGLIN, NIKLAS y
JANSSON, MIKAEL

74 Agente/Representante:
ARIAS SANZ, Juan

ES 2 802 228 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 la producción de un ácido orgánico a partir de una materia prima lignocelulósica

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere al campo de la valorización de biomasa y más específicamente a la producción de ácidos orgánicos a partir de biomasa por sacarificación y fermentación.

10 **Antecedentes técnicos**

Con el fin de alcanzar una sociedad sostenible es necesario a largo plazo sustituir los materiales basados en fósiles, tal como combustibles, sustancias químicas de producto y especialidades, con materiales de fuentes renovables. Esto ha producido un foco creciente en, y la prevalencia de, la producción con base biológica de sustancias químicas.

15 Los ácidos orgánicos tal como el ácido láctico están entre las sustancias químicas ya comúnmente producidas a partir de fuentes renovables. Hoy, la producción a gran escala de ácido láctico se realiza por fermentación microbiana de materias primas que comprenden oligosacáridos o almidones, tal como maíz, azúcar de remolacha o azúcar de caña. El ácido láctico es una sustancia química plataforma que se puede usar para producir productos tal como ácido poliláctico (PLA), un polímero termoplástico biodegradable crecientemente prevalente.

20 El uso de materias primas amiláceas requiere desviar el uso de tierra de cultivo y por tanto compite con la producción de alimentos. Por tanto, hay un deseo general en el campo de los materiales con base biológica para desarrollar métodos de nueva generación que utilicen biomasa no alimenticia tal como materiales forestales, hierbas o materiales de desecho del procesamiento de alimentos como materias primas.

25 El documento WO 2009/025547 describe un método para la producción de un ácido orgánico como un producto de fermentación a partir de biomasa lignocelulósica. El método comprende las etapas de pretratamiento de la biomasa lignocelulósica con un agente alcalino; sacarificación y fermentación simultáneas (SSF) de la biomasa lignocelulósica pretratada; y opcionalmente recuperación del producto de fermentación. La biomasa lignocelulósica se selecciona del grupo que consiste en hierba, madera, bagazo, paja, papel, material vegetal, y combinaciones de los mismos. El documento US 2009/0226979 divulga un método para hidrolizar material celulósico a azúcares usando el medio de licor residual de un proceso de fabricación de pulpa o de otro proceso de biomasa celulósica.

30 Permanece una necesidad para procesos mejorados para producir ácidos orgánicos, tal como ácido láctico o ácido acético, a partir de materias primas lignocelulósicas.

35 **Compendio de la invención**

40 Los inventores de la presente invención han identificado un número de deficiencias asociadas con métodos del estado de la técnica para la producción de ácidos orgánicos tal como ácido láctico y ácido acético a partir de materias primas lignocelulósicas. Con el fin de obtener un rendimiento adecuado de ácidos orgánicos producto, se requiere una etapa de pretratamiento, pero este pretratamiento requiere el uso de cantidades sustanciales de licor alcalino. Tal pretratamiento es caro, lo que hace los métodos del estado de la técnica comercialmente menos viables. Además, el proceso para producir ácidos orgánicos genera grandes cantidades de productos de desecho que requieren eliminación.

45 Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para la producción de un ácido orgánico a partir de una materia prima lignocelulósica, el dicho proceso tiene una mayor viabilidad económica y un impacto medioambiental más benigno en comparación con métodos del estado de la técnica.

50 Este objeto se logra mediante un proceso para la producción de un ácido orgánico a partir de una materia prima lignocelulósica según las reivindicaciones adjuntas. El proceso está integrado con un molino de pulpa y comprende las etapas:

- 55
- a) proporcionar una materia prima lignocelulósica;
 - b) obtener un licor alcalino del molino de pulpa;
 - c) pretratar la materia prima lignocelulósica con el licor alcalino, obteniendo mediante ello una alimentación celulósica pretratada y un licor negro;
 - 60 d) obtener óxido de calcio del molino de pulpa;
 - e) someter la alimentación celulósica pretratada de la etapa c) a hidrólisis enzimática, obteniendo mediante ello una alimentación de sacáridos;
 - f) someter la alimentación de sacáridos de la etapa e) a fermentación microbiana usando el óxido de calcio de la etapa d) como un agente neutralizante, obteniendo mediante ello una sal de calcio de ácido orgánico;
 - 65 g) tratar la sal de calcio de ácido orgánico con ácido sulfúrico, obteniendo mediante ello yeso y el ácido orgánico;

- h) opcionalmente aislar lignina del licor negro obtenido en la etapa c), obteniendo mediante ello lignina y licor negro débil; y
 i) devolver el licor negro obtenido en la etapa c) y/o el licor negro débil obtenido en la etapa h) al molino de pulpa para la integración con el proceso de recuperación química del molino de pulpa;

5 en donde las etapas c) y f) se realizan o bien secuencialmente o simultáneamente.

10 Al obtener el licor alcalino del molino de pulpa en la etapa b) y devolver el licor alcalino residual al proceso de recuperación química del molino de pulpa en la etapa i), el licor se puede regenerar y reutilizar o bien en procesos del molino de pulpa y/o en el proceso de producción del ácido orgánico. Por tanto, el coste del pretratamiento alcalino y la cantidad de residuos producidos durante la producción del ácido orgánico está sustancialmente reducida, lo que hace el proceso para la producción de ácidos orgánicos más viable desde un punto de vista comercial y medioambiental.

15 Las etapas e) y f) se pueden realizar simultáneamente, es decir, como una etapa simultánea de sacarificación y fermentación. Esto simplifica el proceso, reduciendo el número de operaciones y el requisito para equipo, y puede aumentar potencialmente el rendimiento del producto ácido orgánico.

20 El ácido orgánico producido por el proceso puede ser ácido láctico, ácido acético, ácido cítrico, ácido itacónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido glicólico, ácido pirúvico, ácido acético, ácido glutámico, ácido málico, ácido maleico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido glucónico o combinaciones de los mismos. Cualquiera de estos ácidos se puede producir por sacarificación y fermentación de una materia prima lignocelulósica mediante la selección apropiada de los microorganismos de fermentación. El ácido orgánico producido mediante el proceso es preferiblemente ácido láctico o ácido acético, incluso más preferiblemente ácido láctico.

25 El licor alcalino usado en la etapa de pretratamiento c) puede ser el licor blanco del molino de pulpa. El licor blanco está abundantemente disponible en molinos de pulpa Kraft y es muy adecuado para el fraccionamiento y pretratamiento de materias primas lignocelulósicas.

30 El licor alcalino usado en la etapa de pretratamiento c) puede en parte derivar de electrolisis de polvo de precipitador electrostático (EP) del molino de pulpa. El ácido sulfúrico usado en la etapa g) también puede derivar de electrolisis del polvo del precipitador electrostático del molino de pulpa. Al utilizar el polvo del EP, un producto de desecho del molino de pulpa es convertido a dos sustancias químicas de proceso necesarias para la producción del ácido orgánico. Esto reduce la cantidad de residuos producidos por el proceso integrado y también reduce las cantidades de sustancias químicas "de reposición" requeridas para los procesos del molino de pulpa y de producción de ácido orgánico.

35 El licor alcalino puede estar libre de sulfuro de sodio. Tal licor alcalino se puede obtener por la electrolisis del polvo del precipitador electrostático (EP) del molino de pulpa como se ha descrito anteriormente. Al usar licor libre de sulfuro de sodio en la etapa de pretratamiento, se puede obtener lignina que está libre de azufre del hidrolizado resultante (licor negro). El licor negro obtenido en la etapa c) se puede combinar con licor negro del molino de pulpa antes de aislar lignina en la etapa h). Al aislar lignina del licor negro del proceso de producción del ácido orgánico, el proceso del molino de pulpa, o ambos, se obtienen un número de ventajas. Se obtiene un producto potencialmente valioso, lignina, a partir de una corriente de desechos, y al mismo tiempo la masa de desechos que se proporciona a la caldera de recuperación del molino de pulpa se reduce, aumentando de esta manera la capacidad del molino de pulpa y/o el proceso de producción del ácido orgánico.

40 Al menos una parte del yeso obtenido en la etapa g) se puede devolver al molino de pulpa para la integración con el proceso de regeneración de cal del molino de pulpa. Al regenerar el óxido de calcio del subproducto yeso la cantidad de residuos producidos por el proceso de producción del ácido orgánico se reduce y la cantidad de reposición de óxido de calcio requerido por el molino de pulpa y/o el proceso de producción de ácido orgánico también se reduce. Esto mejora favorablemente la economía del proceso global.

45 La materia prima lignocelulósica de la etapa a) se puede someter a una etapa de prehidrólisis acuosa antes de la etapa b), obteniéndose de esta manera una materia prima lignocelulósica prehidrolizada y un hidrolizado de hemicelulosa. Esto permite que se obtenga directamente una fracción rica en hemicelulosa relativamente pura. Se puede aislar una hemicelulosa, tal como xilano, o un producto derivado de hemicelulosa, tal como xilosa o furfural, a partir del hidrolizado de celulosa. Esto permite la valorización adicional del componente hemicelulosa de la materia prima lignocelulósica.

60 El ácido orgánico obtenido en la etapa g) se puede purificar por destilación reactiva con un alcohol para proporcionar un éster, seguido por hidrólisis del éster para proporcionar un ácido orgánico purificado. Puesto que el alcohol se puede reciclar fácilmente, la destilación reactiva es un medio sencillo, de uso eficiente de recursos de obtener el ácido orgánico purificado.

La alimentación celulósica pretratada de la etapa c) se puede someter a una etapa de designificación con oxígeno antes de la etapa e). En algunos casos esto puede aumentar el rendimiento del ácido orgánico y/o reducir la necesidad para purificación adicional del ácido orgánico obtenido por sacarificación y fermentación.

5 Al menos parte de la alimentación celulósica pretratada de la etapa c) se puede someter a neutralización por la adición de ácido sulfúrico antes de la etapa e). Esto permite que las etapas de sacarificación y fermentación se realicen a un pH óptimo, aumentando la velocidad y rendimiento de la formación del producto.

10 La materia prima lignocelulósica se puede seleccionar del grupo que consiste en madera, hierbas, bagazo, paja, material vegetal, papel y combinaciones de las mismas. Tales materiales incluyen, pero no están limitados a, madera para pulpa, residuos forestales, caña para energía, y mezclas de los mismos.

15 La alimentación celulósica pretratada obtenida en la etapa c) puede comprender o consistir en existencias de pulpa obtenidas de la corriente de proceso de fabricación de pulpa regular de un molino de pulpa; es decir, las etapas a) a c) se pueden realizar como parte de la operación habitual del molino de pulpa usando la materia prima habitual del molino de pulpa. Tal integración de procesos se puede usar, por ejemplo, para reducir el gasto en equipo capital tras establecer la producción de un ácido orgánico.

20 La alimentación celulósica pretratada obtenida en la etapa c) puede comprender o consistir en material producido enteramente por separado de la corriente del proceso de fabricación de pulpa regular de un molino de pulpa; es decir, las etapas a) a c) se realizan por separado de la operación del molino de pulpa habitual usando una materia prima separada. Esto permite una mayor flexibilidad en la elección de la materia prima lignocelulósica y puede, por ejemplo, permitir el uso de una materia prima más barata. Por ejemplo, la materia prima lignocelulósica puede comprender o consistir en material que ha sido o sería rechazado como materia prima en la operación de molino de pulpa normal, tal como, por ejemplo, residuos forestales y caña para energía. Esto puede reducir el coste de la materia prima lignocelulósica, puede reducir la carga en la caldera de corteza del molino de pulpa, y puede proporcionar un uso para materiales que de otra manera pueden ser de uso limitado en la producción química.

30 La materia prima lignocelulósica pretratada puede comprender o consistir en mezclas de existencias de pulpa del molino de pulpa y material producido enteramente por separado de la corriente del proceso de fabricación de pulpa de un molino de pulpa.

35 Todos los filtrados y residuos del proceso de producción de ácido orgánico se pueden devolver al molino de pulpa e integrar con los procesos de recuperación química y/o de energía del molino de pulpa. Por tanto, el proceso de producción del ácido orgánico se puede integrar por completo con procesos de molino de pulpa preexistentes. Puesto que un molino de pulpa moderno es esencialmente un sistema de bucle cerrado, esto hace un uso muy eficaz de los materiales de entrada al proceso de producción de ácido orgánico, ya que casi todos los materiales se utilizan en la regeneración química o generación de energía.

40 El molino de pulpa puede ser un molino de pulpa alcalino, preferiblemente un molino de pulpa Kraft o molino de pulpa de sosa, incluso más preferiblemente un molino de pulpa Kraft. El proceso de fabricación de pulpa Kraft es la forma predominante de fabricación de pulpa en uso, y por tanto el proceso de producción de ácido orgánico se integra fácilmente con la mayoría de las fábricas de papel en operación.

45 Se definen aspectos, objetos y ventajas adicionales en la descripción detallada a continuación con referencia a los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

50 Para la comprensión de la presente invención y objetos y ventajas adicionales de ella, la descripción detallada presentada a continuación se puede leer junto con los dibujos acompañantes, en los que las mismas notaciones de referencia representan objetos similares en los varios diagramas, y en los que:

55 La figura 1 ilustra esquemáticamente las etapas de pretratamiento para la materia prima lignocelulósica según la presente invención.

La figura 2 es un gráfico que proporciona una comparación entre hidrolizado de madera para pulpa de eucalipto y un medio de referencia de glucosa como medio de fermentación para la producción de ácido láctico.

60 La figura 3 ilustra esquemáticamente la integración del proceso del molino de pulpa con el proceso para la producción de un ácido orgánico.

La figura 4 ilustra esquemáticamente un potencial equilibrio de masa de los procesos integrados del molino de pulpa y de producción de ácido orgánico cuando se usa licor de sosa como el licor de pretratamiento alcalino.

65

La figura 5 ilustra esquemáticamente un potencial equilibrio de masa de los procesos integrados del molino de pulpa y de producción de ácido orgánico cuando se usa licor blanco como el licor de pretratamiento alcalino.

Descripción detallada

El proceso según la presente invención se realiza en estrecha integración con un molino de pulpa, preferiblemente un molino de pulpa alcalino, tal como un molino de pulpa Kraft o un molino de pulpa de sosa, e incluso más preferiblemente un molino de pulpa Kraft. Las sustancias químicas requeridas para el proceso de la invención están fácilmente disponibles o se pueden obtener del molino de pulpa, y las corrientes de desechos y residuos se pueden devolver al molino de pulpa para la regeneración de las sustancias químicas requeridas.

Los costes crecientes de la madera y la energía hacen cada vez más urgente para la industria basada en el bosque encontrar usos de subproductos con mayor valor de mercado. Los molinos de pulpa tienen prerequisites únicos para hacer grandes volúmenes de materiales y sustancias químicas con base biológica con valor añadido en paralelo con la producción de pulpa. Un molino de pulpa Kraft moderno produce cantidades considerables de subproductos orgánicos en los licores de cocción, con frecuencia en cantidades que superan la cantidad de pulpa producida. Este amplio espectro de compuestos orgánicos se puede potencialmente procesar a productos químicos valiosos en las biorrefinerías de los molinos de pulpa, utilizando el excedente de energía de la producción de pulpa para la fabricación.

Los molinos de pulpa Kraft típicamente operan reduciendo a pulpa material lignocelulósico astillado usando licor blanco, una solución acuosa que comprende hidróxido de sodio y sulfuro de sodio. El licor blanco elimina la lignina y la hemicelulosa del material lignocelulósico, dando una pulpa de celulosa y licor negro que comprende los componentes del licor blanco más la lignina y hemicelulosa lixiviadas. El licor negro se concentra y el jabón de aceite de resina se retira. Después de concentración adicional y eliminación opcional de una fracción de lignina, el licor negro se quema en la caldera de recuperación del molino de pulpa, produciendo energía en forma de vapor y electricidad, así como una escoria que comprende carbonato de sodio y sulfito de sodio. Esta escoria se disuelve en fluidos de proceso para dar una solución que comprende carbonato de sodio y sulfuro de sodio, conocida como licor verde. El licor verde se trata con óxido de calcio (cal viva), regenerando un licor blanco y dando un precipitado de carbonato de calcio (lodo de cal). Este lodo de cal se calcina en hornos de cal para regenerar la cal viva. Por tanto, el proceso de molino global teóricamente representa un ciclo cerrado con respecto a sodio, azufre y calcio, aunque en la práctica se obtienen algunas pérdidas y se requiere la adición de sustancias químicas de reposición. Las sustancias químicas de reposición son sustancias químicas añadidas a cualquier fase del ciclo de fabricación de pulpa con el fin de rellenar y/o reequilibrar la composición química de las sustancias químicas de la fabricación de pulpa. Las sustancias químicas de reposición típicas incluyen sulfato de sodio, hidróxido de sodio o carbonato de sodio.

Los molinos de pulpa de sosa operan mediante un principio de ciclo cerrado similar, aunque el ciclo de recuperación se diferencia de alguna manera. La principal diferencia entre la fabricación de pulpa de sosa y la fabricación de pulpa Kraft es el licor de fabricación de pulpa: en el molino de sosa, se usa licor de sosa (hidróxido de sodio acuoso), que carece de sulfuro de sodio. El proceso de fabricación de pulpa de sosa degrada la celulosa a un mayor grado dando una pulpa más débil. Por tanto, los molinos Kraft son la forma predominante de producción de pulpa.

El proceso de la presente invención para producir ácidos orgánicos se puede integrar con un molino Kraft o un molino de sosa. El proceso se describirá ahora en más detalle.

Perspectiva general del proceso

El proceso para producir un ácido orgánico a partir de una materia prima lignocelulósica comprende un número de etapas. El proceso se integra con procesos de molino de pulpa preexistentes con el fin de reciclar corrientes de proceso, reduciendo así la utilización química, reduciendo los residuos, aumentando la producción de energía, y haciendo el proceso para la producción de un ácido orgánico a partir de una materia prima lignocelulósica más económicamente viable y más medioambientalmente benigno.

El proceso comprende las siguientes etapas: prehidrólisis opcional de la materia prima lignocelulósica; pretratamiento alcalino de la materia prima lignocelulósica; deslignificación oxidativa opcional de la corriente de celulosa; sacarificación y fermentación de la corriente de celulosa, ya sea secuencial o simultáneamente; y tratamiento final y purificación opcional del producto ácido orgánico. Las corrientes derivadas de la prehidrólisis y el pretratamiento alcalino se pueden opcionalmente procesar para proporcionar productos derivados de hemicelulosa y lignina, respectivamente. Al menos el licor del pretratamiento alcalino residual se devuelve al molino de pulpa para la regeneración del licor alcalino y la generación de energía. Sin embargo, también son factibles un número de medios adicionales de integración con procesos de molino de pulpa preexistentes, como se hace aparente en la siguiente descripción detallada del proceso.

Materia prima

Se puede usar cualquier materia prima lignocelulósica conocida en la técnica. Tales materias primas lignocelulósicas incluyen, pero no están limitadas a, madera, hierba, bagazo, paja, material vegetal, papel, y combinaciones de las

5 mismas. Las maderas adecuadas incluyen tanto maderas blandas como maderas duras. Las especies de árboles de madera blanda pueden ser, por ejemplo, pero no están limitadas a: píceas, pino, abeto, alerce, cedro y falso abeto. Los ejemplos de especies de madera dura incluyen, pero no están limitados a: abedul, roble, álamo, haya, eucalipto, acacia, arce, aliso, álamo temblón, árboles de goma y melina. La materia prima puede comprender una mezcla de diferentes maderas blandas, por ejemplo, pino y píceas. La materia prima también puede comprender una materia prima no madera, tal como bambú, pulpa de remolacha azucarera, paja de trigo, cáscaras de soja y bagazo. La materia prima también puede comprender una mezcla de al menos dos de madera blanda, madera dura y/o no madera.

10 Puesto que el proceso se realiza en estrecha integración con un molino de papel, las materias primas obtenibles en proximidad a, o junto con un molino de papel pueden ser preferibles. Tales materias primas incluyen madera para pulpa y residuos forestales.

15 Los residuos forestales se pueden cribar para rechazar las fracciones no adecuadas para procesamiento adicional a ácidos orgánicos. Tales fracciones de residuos forestales no adecuados, tal como púas y palos, se pueden quemar en la caldera de cortezas del molino de pulpa para proporcionar vapor y electricidad.

La materia prima se puede cortar a un tamaño adecuado antes de procesamiento adicional.

20 Pretratamiento

Los fines de las etapas de pretratamiento son fraccionar la materia prima lignocelulósica en corrientes de proceso adecuadas para mejorar más, y proporcionar una alimentación celulósica que se pueda convertir fácilmente a ácidos orgánicos mediante las etapas de sacarificación y fermentación.

25 Las materias primas lignocelulósicas comprenden cantidades significativas de hemicelulosa. La presencia de hemicelulosa en la corriente de sacarificación y fermentación significa que se requieren enzimas capaces de descomponer la hemicelulosa y microorganismos capaces de fermentar los azúcares C5 resultantes si no se van a obtener cantidades significativas de hemicelulosa sin procesar en la corriente de ácido orgánico producto. Esto significa que puede ser necesario sustituir o suplementar los microorganismos desarrollados para uso en métodos comerciales actuales que utilizan materias primas amiláceas. Además, la presencia de hemicelulosa o subproductos de hemicelulosa en la etapa de fermentación puede inhibir la producción de ácidos orgánicos a partir de celulosa, disminuyendo de esta manera el rendimiento y/o la pureza del producto. Una corriente de producto con alta pureza es esencial para la viabilidad comercial, con el fin de limitar los costes para purificación adicional de los productos de ácidos orgánicos.

35 Se puede realizar una etapa de prehidrólisis inicial en la materia prima lignocelulósica con el fin de eliminar sustancialmente la fracción de hemicelulosa. Sin embargo, no es necesaria la prehidrólisis, y se puede realizar directamente una etapa de pretratamiento alcalino en la materia prima lignocelulósica.

40 La prehidrólisis se puede realizar por cocción de la materia prima lignocelulósica en solución acuosa. La solución de prehidrólisis puede tener una fuerza iónica regulada por la adición de carbonato de metal alcalino a la solución, por ejemplo, a una concentración de $[\text{CO}_3^{2-}]$ de 0,1 mol/l. La temperatura de cocción puede ser desde 140°C a 200°C, preferiblemente entre 160-180°C, y el tiempo de cocción puede ser desde 30 minutos hasta 2 horas. La temperatura se puede subir lentamente hasta la temperatura de cocción después de un periodo de impregnación que puede durar hasta 1 hora. Después de la prehidrólisis, el prehidrolizado se elimina antes de la etapa de pretratamiento alcalino. El prehidrolizado contiene hemicelulosa y azúcares C5 que se pueden someter a etapas de valorización adicionales.

50 Después de la etapa de prehidrólisis opcional, la materia prima lignocelulósica se somete a un pretratamiento alcalino con el fin de proporcionar una corriente de celulosa sustancialmente pura adecuada para conversión adicional al ácido orgánico deseado; es decir, la lignina y cualquier hemicelulosa no eliminadas por una etapa de prehidrólisis se eliminan en la fase de pretratamiento.

55 La etapa de pretratamiento alcalino se realiza por cocción de la materia prima lignocelulósica en un licor alcalino del molino de pulpa. El licor alcalino más adecuado para uso depende de un número de factores incluyendo la naturaleza de la materia prima lignocelulósica, si la corriente de lignina de la etapa de pretratamiento se va a someter a valorización adicional, y si es así, si se desea lignina con bajo contenido en azufre.

60 Se puede usar licor de sosa (NaOH acuoso) como el licor de pretratamiento alcalino. El licor de sosa tiene la ventaja de que está sustancialmente libre de azufre y, por tanto, la lignina obtenible después del pretratamiento también está sustancialmente libre de azufre. El licor de sosa se puede obtener de un número de fuentes relacionadas con el molino de pulpa.

65 En un molino de pulpa de sosa, el licor de sosa es el licor de fabricación de pulpa y por tanto está fácilmente disponible en grandes cantidades.

En un molino de pulpa Kraft, el licor de sosa es obtenible por electrolisis de polvo del precipitador electrostático de la caldera de recuperación del molino de pulpa (polvo de ESP). El polvo de ESP comprende principalmente Na_2SO_4 , que se puede convertir a NaOH y H_2SO_4 por electrolisis. Otros aniones tal como cloruro y carbonato, o cationes tal como potasio, se pueden eliminar del polvo de ESP antes de la electrolisis. Los métodos de purificación del polvo de ESP, tal como filtración en pulso e intercambio iónico, se conocen en la técnica. Al usar polvo de ESP como la fuente del licor de sosa, se obtienen varias ventajas. Una sustancia que normalmente se purga del proceso de molino de pulpa (polvo de ESP) se puede en su lugar usar para proporcionar no solo el licor de sosa requerido en el pretratamiento alcalino, sino también ácido sulfúrico que se usa en etapas de proceso posteriores. La proporción Na/S del licor blanco del molino de pulpa se debe controlar cuidadosamente. Al purgar una porción del yeso (CaSO_4) formado durante la fabricación de un ácido orgánico, mientras que se devuelve el sodio al proceso de recuperación del molino de pulpa, la proporción Na/S se reequilibra, reduciendo la necesidad para reposición de NaOH caro al molino de pulpa.

La reposición de NaOH normalmente añadido al licor blanco del molino de pulpa Kraft también se puede usar como el licor de sosa en el proceso de pretratamiento. Sin embargo, la cantidad de reposición de NaOH normalmente añadido al licor blanco en un molino de pulpa típico en algunos casos puede ser insuficiente para apoyar la producción de un ácido orgánico a una escala comercialmente viable.

El licor blanco del molino de pulpa Kraft se puede utilizar como el licor de pretratamiento alcalino. Esto tiene la ventaja de que el licor blanco ya es abundante en el molino de pulpa y por tanto no se necesitan implementar nuevos procesos para la producción de licor de pretratamiento alcalino. El pretratamiento con licor blanco es más suave que el tratamiento con licor de sosa y por tanto puede proporcionar mayores rendimientos de una alimentación de celulosa adecuada para la sacarificación y fermentación en algunos casos, dependiendo de la materia prima. Sin embargo, el pretratamiento usando licor blanco produce una corriente de lignina que contiene azufre. En muchas circunstancias la presencia de azufre en la lignina no es problemática, pero si se desea lignina sin azufre, se debe usar un licor de pretratamiento que comprende menos azufre. Tal licor puede ser licor de sosa o, alternativamente, se puede oxidar licor blanco por métodos conocidos con el fin de evitar azufre en el producto lignina. El uso de licor blanco como el licor de pretratamiento alcalino lleva a una demanda de alguna manera mayor para reposición de NaOH en el molino de pulpa.

El licor de pretratamiento alcalino puede ser una combinación de licores de una variedad de fuentes. Por ejemplo, se puede usar una mezcla de licor blanco y licor de sosa. El licor de sosa puede él mismo comprender una mezcla de licor de reposición de NaOH y licor derivado de electrolisis de polvo de ESP. También se puede usar una proporción de licor negro del molino de pulpa o etapa de pretratamiento en el licor de pretratamiento alcalino.

La etapa de pretratamiento alcalino se puede realizar por cocción de la materia prima lignocelulósica en el licor alcalino. La temperatura de cocción puede ser desde 140°C a 190°C , preferiblemente desde 150°C a 180°C . El tiempo de cocción puede ser desde 30 minutos hasta cuatro horas. Después del pretratamiento alcalino, la corriente de proceso se separa en una alimentación celulósica pretratada y una corriente de licor negro.

La alimentación celulósica pretratada se puede someter opcionalmente a una etapa de deslignificación con oxígeno antes de experimentar sacarificación y fermentación. La deslignificación con oxígeno se puede realizar en una única fase o como dos fases. La temperatura para la deslignificación puede ser desde 80°C a 110°C y el tiempo requerido puede ser desde 30 minutos a tres horas. El uso de una etapa de deslignificación con oxígeno puede en algunos casos proporcionar una alimentación más pura para las etapas de sacarificación y fermentación, produciendo una necesidad menor para purificación del producto ácido orgánico y por tanto una economía de proceso global mejorada.

Sacarificación y fermentación

La sacarificación (hidrólisis) y fermentación de la alimentación celulósica convierte la celulosa, y posiblemente cualquier hemicelulosa presente en la alimentación, en el ácido orgánico deseado en dos fases. La primera fase es la hidrólisis enzimáticamente catalizada de celulosa a azúcares fermentables, principalmente glucosa. Dependiendo de la preparación enzimática usada, cualquier hemicelulosa presente en la mezcla de reacción también se podría hidrolizar a azúcares, principalmente una mezcla de azúcares C5 y C6.

Las preparaciones enzimáticas adecuadas incluyen, pero no están limitadas a, preparaciones de celulasa, preparaciones de hemicelulasa, preparaciones de celobiasa, preparaciones de xilanasas, preparaciones de amilasa, preparaciones de pectinasa, o preparaciones enzimáticas que comprenden una mezcla de tales enzimas. Las preparaciones pretendidas para la sacarificación de alimentaciones de lignocelulosa y que comprenden una mezcla de celulasas y hemicelulasas están comercialmente disponibles. Una de tales preparaciones está, por ejemplo, comercializada por Novozymes bajo el nombre Cellic® CTec3.

La segunda fase es la fermentación de los azúcares por uno o más microorganismos adecuados para proporcionar el producto ácido orgánico deseado. El ácido orgánico obtenido depende del/los microorganismo(s) utilizado(s).

Los ácidos orgánicos que se pueden obtener por el proceso de sacarificación y fermentación incluyen, pero no están limitados a, ácido láctico, ácido acético, ácido cítrico, ácido itacónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido glicólico,

ácido pirúvico, ácido acético, ácido glutámico, ácido málico, ácido maleico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido glucónico y combinaciones de los mismos. El producto de sacarificación y fermentación es preferiblemente ácido láctico o ácido acético, incluso más preferiblemente ácido láctico.

5 El microorganismo usado en la fermentación puede ser una bacteria, un hongo, una levadura, una arquea o un alga. El microorganismo es preferiblemente una bacteria del género lactobacillus si se va a producir ácido láctico, o una bacteria del género acetobacterium si ácido acético es el producto deseado.

10 La sacarificación y fermentación se pueden realizar secuencialmente (SHF) o simultáneamente (SSF). Si se realizan secuencialmente, cada fase se puede realizar en un reactor separado, con procesamiento adicional opcional de la alimentación de sacáridos obtenida entre fases. Alternativamente, las fases se pueden realizar secuencialmente, pero en un único reactor, por adición de un microorganismo a la mezcla de reacción de hidrólisis enzimática.

15 Preferiblemente, la sacarificación y fermentación se realizan simultáneamente, como una sacarificación y fermentación simultánea (SSF). La SSF tiene las ventajas de un menor equipamiento capital requerido en comparación con métodos de dos reactores, y un riesgo reducido de inhibición por producto de la actividad enzimática.

20 La etapa de SSF se puede realizar agitando una suspensión de la corriente celulósica junto con una preparación enzimática y microorganismo adecuados como se ha descrito anteriormente. Las concentraciones y condiciones adecuadas dependen de un número de parámetros incluyendo la naturaleza de la materia prima, pretratamiento, enzima y microorganismo usados. El pH de la alimentación celulósica se puede ajustar antes de la etapa de SSF con el fin de optimizar la velocidad de formación del ácido orgánico. Esto se puede realizar, por ejemplo, por adición de cantidades adecuadas de ácido sulfúrico. Durante la fermentación el pH de la mezcla de reacción disminuye por la formación del ácido orgánico, lo que lleva a la inhibición del microorganismo. Esto se contrarresta por la adición de
25 óxido de calcio obtenido del molino de pulpa con el fin de mantener el pH de la mezcla dentro de la ventana operativa de pH óptimo. La adición de óxido de calcio da la sal de calcio del ácido orgánico, por ejemplo, lactato de calcio o acetato de calcio.

30 Con el fin de reducir las cantidades de óxido de calcio requeridas, la etapa de SSF se puede iniciar usando solo una cantidad parcial de la alimentación celulósica, ajustada a un pH adecuado. Según se forma el ácido orgánico durante la etapa de SSF, la correspondiente disminución del pH se puede contrarrestar por la adición periódica o continua de alimentación celulósica que tiene pH básico, es decir, alimentación celulósica que no tiene el pH ajustado.

35 Precipitación de yeso

Después de la producción del ácido orgánico, la corriente de producto se debe purificar. La etapa inicial en la purificación es la adición de ácido sulfúrico en cantidades suficientes para recuperar el ácido orgánico libre de la sal de calcio. El sulfato de calcio resultante (yeso) es sustancialmente insoluble en el medio acuoso y precipita. El precipitado de yeso se elimina, por ejemplo, por filtración o centrifugación, proporcionando de esta manera una
40 solución acuosa relativamente pura de ácido orgánico. En algunos casos, el producto puede estar lo suficientemente puro y concentrado para el fin pretendido, de otra manera pueden ser necesarias purificación y concentración adicionales como se describe posteriormente.

45 El yeso aislado por precipitación se puede devolver al molino de pulpa donde se integra con el ciclo de recuperación química para la regeneración a óxido de calcio. Esto se puede, por ejemplo, realizar añadiendo el yeso al licor verde del molino de pulpa. El licor verde se recaustifica por adición de óxido de calcio para proporcionar licor blanco y lodo de cal (carbonato de calcio). El lodo de cal se calcina después en el horno de cal para regenerar el óxido de calcio. Por tanto, el proceso de recuperación del molino de pulpa es esencialmente un ciclo cerrado para Na, Ca y S, aunque se producen algunas pérdidas y, por tanto, se deben añadir sustancias químicas de reposición, según se requiera.

50 Si el ácido sulfúrico usado para precipitar el yeso es intrínseco al molino de pulpa, es decir, deriva de sustancias químicas del proceso del molino de pulpa tal como polvo de ESP, entonces devolver el yeso al ciclo de recuperación del molino de pulpa tendrá un impacto despreciable en la proporción Na/S del molino de pulpa. Sin embargo, si se usa ácido sulfúrico extrínseco (es decir, ácido sulfúrico que no deriva de las sustancias químicas del proceso del molino de pulpa) para formar y precipitar el yeso, la integración del yeso en el ciclo de recuperación del molino de pulpa afectará el equilibrio Na/S del proceso del molino de pulpa. En algunos casos esto puede ser deseable, y reduce la necesidad para la adición de otras sustancias químicas de reposición de azufre tal como azufre elemental o torta de sal a los procesos del molino de pulpa. En otros casos, el equilibrio Na/S se puede afectar negativamente por el retorno de yeso, lo que significa que se puede requerir reposición de NaOH adicional para reequilibrar la proporción Na/S.

60 Purificación y concentración

Si el ácido orgánico diluido obtenido después de la precipitación del yeso está insuficientemente puro o concentrado, se pueden realizar etapas de purificación adicionales.

65

El ácido orgánico diluido se puede, por ejemplo, purificar por destilación reactiva con un alcohol simple tal como metanol o etanol con el fin de proporcionar el éster alcohólico del ácido orgánico, por ejemplo, acetato de metilo o lactato de metilo. El éster aislado se puede someter después a hidrólisis para proporcionar el ácido orgánico original en una forma más pura, más concentrada. El alcohol recuperado se puede reutilizar en la destilación reactiva, y por tanto el proceso es en conjunto un ciclo cerrado con respecto al alcohol. Se pueden realizar otras operaciones tal como filtración, extracción, electrodiálisis y evaporación según se requiera con el fin de obtener un producto con las propiedades deseadas.

Recuperación de lignina

Si se desea, se puede recuperar lignina a partir del licor (negro) de pretratamiento residual. El mercado para lignina se está expandiendo, e investigación extensa respecto a la valorización de corrientes de producto de lignina está en marcha. Además, si la capacidad de un molino de pulpa está limitada por la capacidad de rendimiento de su caldera de recuperación, entonces la eliminación de la lignina del licor negro puede reducir la carga en la caldera de recuperación, aumentando de esta manera la capacidad global de la planta. La lignina aislada se puede vender o usar para sustituir combustible fósil cuando se encienden los hornos de cal del molino de pulpa.

El licor negro del pretratamiento se puede combinar con licor negro del molino de pulpa y procesar junto con el licor negro del molino de pulpa. Esto es particularmente adecuado si el pretratamiento se realiza usando licor blanco, ya que la lignina resultante es esencialmente indistinguible de la lignina Kraft regular. Alternativamente, el licor negro del pretratamiento se puede procesar en aislamiento. Esto es especialmente adecuado si el pretratamiento se realiza usando licor de sosa y se desea aislar la lignina sin azufre resultante. La lignina sin azufre puede potencialmente imponer un precio superior en aplicaciones donde la presencia de azufre en la lignina se considera problemática. Tales aplicaciones pueden incluir el uso como combustible sólido (donde no está disponible depuración de gases de escape), como un aditivo alimentario, o como un precursor para fibra de carbono.

La lignina se puede recuperar del licor negro usando cualquier método conocido en la técnica. Tales métodos incluyen, pero no están limitados a, el proceso Lignoboost, el proceso Lignoforce, el proceso SLRP (Recuperación y purificación secuencial de lignina líquida), y métodos de filtración en membrana. En resumen, el proceso Lignoboost implica tomar una corriente de licor negro concentrado de los evaporadores de licor negro. La lignina se precipita del licor negro concentrado por acidificación, preferiblemente usando dióxido de carbono. La lignina precipitada se aísla por filtración, se redispersa y la dispersión de acidifica. La suspensión resultante después se filtra y lava.

El jabón de aceite de resina se puede retirar del licor negro antes de la precipitación de la lignina. Se pueden usar alternativamente otros medios y métodos conocidos para aislar lignina Kraft.

Después de la eliminación opcional de lignina, el licor negro se transporta a la caldera de recuperación del molino de pulpa, proporcionando vapor, electricidad y recuperando el licor blanco de formación de pulpa/pretratamiento mediante el ciclo de recuperación del molino de pulpa. El molino de pulpa puede usar tecnologías de recuperación química alternativas, tal como gasificación de licor negro, para recuperar las sustancias químicas de fabricación de pulpa.

Utilización de hemicelulosa

Si la alimentación lignocelulósica se somete a una etapa de prehidrólisis, se obtiene un prehidrolizado rico en hemicelulosa y azúcares C5. Este prehidrolizado se puede someter a tratamiento con el fin de recuperar fracciones de productos potencialmente valiosos tal como xilosa y furfural. Tales tratamientos pueden incluir filtración con membrana y/o hidrólisis de hemicelulosas.

El proceso descrito en el presente documento se puede realizar de una manera completamente integrada con procesos de molino de pulpa preexistentes, lo que significa que todas las corrientes y residuos de proceso se devuelven al molino de pulpa para la generación de sustancias químicas y energía. Por tanto, el proceso es esencialmente un ciclo cerrado con respecto a las sustancias químicas del proceso tal como óxido de calcio y licor alcalino. La materia prima de biomasa se procesa a productos valorizados, y todos los residuos se pueden usar para generar energía en forma de producción de vapor y electricidad. Por tanto, el proceso descrito en el presente documento, al estar integrado en procesos del molino de pulpa, proporciona un método económicamente viable y verde de obtener ácidos orgánicos a partir de materias primas lignocelulósicas renovables abundantes.

Ejemplos

Las materias primas ensayadas en los ejemplos fueron madera para pulpa de eucalipto (*E. urograndis*), eucalipto de rotación corta, residuos forestales de pino silvestre, y caña para energía. Las materias primas se cortaron a un tamaño adecuado antes del procesamiento.

Pretratamiento

La figura 1 ilustra esquemáticamente las etapas de pretratamiento para la materia prima lignocelulósica. La materia prima 1 primero se somete a una etapa opcional de prehidrólisis 3 usando agua 5 como el licor de prehidrólisis y obteniendo un prehidrolizado 7. La materia prima lignocelulósica experimenta después una etapa de pretratamiento 9 con un licor de pretratamiento alcalino 11. Esto da un licor negro 13 y una alimentación de celulosa pretratada. La alimentación de celulosa pretratada se somete a una etapa de deslignificación con oxígeno opcional 15 usando un licor alcalino 17, dando un licor residual 19 y una alimentación celulósica 21 adecuada para procesamiento adicional.

Las condiciones de prehidrólisis ensayadas para una gama de materias primas se esbozan en la tabla 1.

10 Tabla 1

Tipo de biomasa	<i>Eucalyptus urograndis</i>			Residuos forestales de pino		Caña para energía
Cantidad de biomasa cargada, peso seco (kg ₁₀₀)	1,25	2,5	46	0,25	2,0	0,1
Tipo de digestor	Circulación forzada			Autoclave	Circulación forzada	Autoclave
Proporción licor a madera/material (l/kg)	6		5,3	6	6	14
Tiempo a temperatura (min)	64		50	63	53	64
Temperatura (°C)	160			180	175	160
Tiempo (min)	60	0-60	30-40	0-90	90	45

La tabla 2 esboza las condiciones de pretratamiento ensayadas y los resultados del pretratamiento para las materias primas de eucalipto. Se puede ver que usar licor blanco parcialmente oxidado permite una reducción sustancial en el tiempo de cocción.

15

Tabla 2

Tipo de cocción	Licor blanco oxidado	Sosa	Sosa	Sosa
Materia prima	Madera para pulpa	Madera para pulpa	Rotación corta	Madera para pulpa
Carga alcalina, EA %	20,5	21,5	21,5	22,5
HS inicial, mol/l	0,02	0	0	0
Tiempo de cocción, min	85	190	190	190-195
Alcali residual, g/l	6,9	6,3	8,2	8,1 +/- 1,7
Consumo de álcali, kg/ton	177,3	190	182,4	190 +/- 10
Número kappa	15,3	14,5	10,6	10 +/- 0,5
Descarte, % sobre madera	0,1	0,2	0,1	0,1
Rendimiento total, % sobre madera	44,1	42,1	43,0	39,4
Hidrolizado de sólidos secos (% en peso)	1,4	1,4	2,0	1,95
pH final del hidrolizado	3,9	3,2	3,3	3,1
Licor negro, sólidos secos (% en peso)	16	14,4	14,1	13,9

20 La tabla 3 esboza los métodos de pretratamiento ensayados y los resultados para materia prima de residuos forestales de pino. Se puede ver que el pretratamiento con licor blanco proporciona un rendimiento total mayor y que una mayor proporción de hemicelulosa se retiene en la pulpa.

Tabla 3

25

Método de pretratamiento	Licor blanco	Sosa
Xilano % sobre pulpa	12	2,2
Glucomanano % sobre pulpa	6,6	0,7
Celulosa % sobre pulpa	75	91
Lignina insoluble en ácido % sobre pulpa	4,4	4,3
Lignina soluble en ácido % sobre pulpa	0,7	0,4
Extractivos % sobre pulpa	0,5	1,1
Contenido en ceniza % sobre pulpa	0,7	0,5
Rendimiento total después de la cocción % sobre pulpa	37,6	24,1

La tabla 4 esboza los métodos de pretratamiento ensayados para materia prima de caña para energía.

Tabla 4

Método de pretratamiento	Sosa	Sosa + deslignificación con O2
Número kappa	13,1	5,5
Rendimiento total	45,6	n.d
Consumo de álcali, kg/ton	200	
Contenido en ceniza, %	2,7	~2
Lignina, % sobre pulpa	2,7	n.d.

5 Por tanto, se puede ver que se pueden aplicar una gama de métodos de pretratamiento usando sustancias químicas de molino de pulpa a las materias primas lignocelulósicas.

10 Hidrólisis y fermentación

Se evaluaron pulpas de *Eucalyptus urograndis* y madera blanda escandinava como el sustrato y se seleccionaron bacterias *Lactobacillus* como los microorganismos fermentadores. Se usó Cellic® CTec3 de Novozymes como la preparación enzimática hidrolítica.

15 Se realizaron inicialmente experimentos de hidrólisis y fermentación separadas (SHF) a escala de laboratorio.

20 El eucalipto pretratado se hidrolizó enzimáticamente fácilmente a altas concentraciones de glucosa que a su vez permitió altas concentraciones de ácido láctico. El alto título del producto y sustratos "limpios" o no complejos es un aspecto clave para el procesamiento posterior. Usar materia prima relativamente pura y no compleja con alto contenido de celulosa, tal como pulpa, podría por tanto ser ventajoso comparado con usar materia prima más compleja tal como material lignocelulósico pretratado con ácido diluido o explotado con vapor.

25 En la etapa de fermentación, se lograron títulos muy altos de ácido láctico (143 g/l) y buenos rendimientos (0,98 g de ácido láctico/g de glucosa consumida) usando un cultivo mixto de *Lactobacillus*. Las bacterias *Lactobacillus* rindieron mejor cuando se cultivaron en el hidrolizado de pulpa comparado con un medio de referencia basado en glucosa.

30 La figura 2 muestra una comparación entre un hidrolizado de madera para pulpa de eucalipto y una referencia de glucosa como el medio de fermentación. Se puede ver que la producción de ácido láctico del hidrolizado de eucalipto (línea 201) procede a una velocidad mayor en comparación con la producción de ácido láctico del medio de referencia de glucosa (línea 203). Se obtiene una mayor concentración final de ácido láctico del hidrolizado de eucalipto. Al mirar a la concentración de glucosa, se puede ver que el hidrolizado de eucalipto se convierte más o menos por completo (línea 205), mientras que una proporción significativa de la referencia de glucosa permanece sin convertir (línea 207).

35 Un experimento de sacarificación y fermentación simultánea (SSF) en una escala de biorreactor piloto de 50 litros produjo una concentración de ácido láctico 107 g/l después de 98 horas usando una concentración de alimentación de eucalipto pretratado del 15% de sólidos secos y una concentración de enzima del 6% (g de CTec3/sólidos secos). La adición de un 2% de enzima adicional a las 98 horas no produjo un gran aumento en la producción de ácido láctico. La concentración final de ácido láctico fue 114 g/l después de 123 h, el rendimiento fue 0,76 g de ácido láctico por g de alimentación y la productividad fue 0,91 g/l/h. En esta prueba a escala piloto, el pH se ajustó durante el cultivo usando NH₄OH (25% en peso) y H₂SO₄ (2 M). El consumo de NH₄OH y H₂SO₄ para ajustar el pH durante el cultivo fue 3,75 litros y 50 ml, respectivamente.

40 Tanto los experimentos de SHF (hidrólisis y fermentación separadas) como SSF (sacarificación y fermentación simultáneas) produjeron una mezcla de ácido D- y L-láctico.

45 Proceso integrado

50 La figura 3 muestra una visión general esquemática del proceso para producir un ácido orgánico integrado con un proceso de molino de pulpa. Un molino de pulpa 301 tiene una primera materia prima lignocelulósica 303 como una entrada y produce pulpa 305 y electricidad 307. El proceso de producción de ácido orgánico corre paralelo al proceso de molino de pulpa. Una segunda materia prima lignocelulósica 309 se proporciona a una etapa de pretratamiento alcalino 311. Se obtiene un licor alcalino 313 del molino de pulpa como una sustancia química de proceso en la etapa de pretratamiento. El licor alcalino 313 se puede seleccionar de licores que incluyen, pero no están limitados a, licor blanco, licor de sosa, o mezclas de los mismos. Después de la etapa de pretratamiento alcalino 311, la materia prima pretratada 315 se transfiere a una etapa de SSF 317, opcionalmente se neutraliza por la adición de un ácido 319 antes del comienzo de la fase de SSF. Aportes adicionales a la fase de SSF 315 son las enzimas de sacarificación 321, microorganismos de fermentación 323, y óxido de calcio 324 obtenido del molino de pulpa. Después de la fase de SSF 317 el producto crudo obtenido 325 se transfiere a una fase de purificación 327, que incluye las etapas de precipitación y esterificación. Los aportes a la fase de purificación 327 son ácido sulfúrico 329, opcionalmente obtenido

del polvo de ESP del molino de pulpa, y alcohol 331. Las producciones de la fase de purificación son, además del ácido esterificado 333, residuos orgánicos 335 que incluyen lignina y biomasa que se transfieren al molino de pulpa para recuperación de energía, y yeso precipitado 337. Una porción 339 de la corriente de yeso precipitado se purga, mientras que una porción adicional 341 de la corriente de yeso se devuelve al ciclo de recuperación química del molino de pulpa con el fin de recuperar óxido de calcio. El ácido esterificado 333 se hidroliza en una etapa final 343 para proporcionar producto ácido puro 345 y recuperar alcohol 331 para uso en la fase de purificación.

El hidrolizado 347 de la fase de pretratamiento alcalino 311 se transfiere a una fase de evaporación 349. Aquí se puede combinar opcionalmente con licor negro 351 del molino de pulpa. La lignina 353 se recupera después del producto de evaporación en una fase de precipitación de lignina 355. Los residuos 357 de esta fase se devuelven al molino de pulpa 301 para recuperación química y de energía.

La figura 4 muestra un equilibrio de masa esquemático para un molino de pulpa y línea de producción de ácido orgánico integrada usando licor de sosa y ácido sulfúrico derivado de polvo de ESP como las sustancias químicas del proceso en la línea de producción de ácido orgánico.

El molino de pulpa 401 se muestra con un aporte regular de astillas de madera 403 y producción de pulpa 405. La integración con la línea de producción del ácido orgánico 407 significa que la necesidad para purgar el polvo de ESP 413 se reduce mucho. El requisito para reposición de NaOH 408 al molino también está muy reducida o se evita por completo. En su lugar, el polvo de ESP del molino de pulpa se puede convertir en hidróxido de sodio 409 y ácido sulfúrico 411 que se proporcionan como aportes a la línea del ácido orgánico (AO) 407. El óxido de calcio 415 también se toma del molino de pulpa 401 para uso en la línea del AO 407. Por tanto, la mayoría de las sustancias químicas del proceso requeridas para la línea del AO se obtienen del molino de pulpa. La materia prima lignocelulósica 417 se proporciona a la línea del AO. Esta materia prima lignocelulósica 417 puede ser madera para pulpa, pero también puede comprender descartes del molino de pulpa o residuos forestales no adecuados para producción de pulpa convencional. Los aportes adicionales en la línea del AO 407 son enzimas 419, dióxido de carbono 421, y reposición de ácido sulfúrico 423.

Con respecto a las producciones del proceso, los productos finales en la línea del AO son el ácido orgánico 429, tal como ácido láctico o ácido acético, y lignina sin azufre 431. Los subproductos del proceso de producción del ácido orgánico en su mayoría se devuelven al molino de pulpa para reciclar o generación de energía. Una primera porción 425 del yeso producido en la línea del AO se devuelve al molino de pulpa 401 para integración con el ciclo de regeneración del molino, mientras que una segunda porción 426 del yeso producido se purga. La porción purgada 426 típicamente es menor que la porción reciclada 325. Los filtrados y residuos 427 de la línea del OA también se devuelven al molino de pulpa para la regeneración de sustancias químicas de fabricación de pulpa/pretratamiento y generación de energía. Se puede ver el equilibrio de masa esquemático que se requiere aporte de sustancias químicas en muy poco exceso para la línea de producción del AO y se producen muy pocos residuos no regenerables.

La figura 5 muestra un equilibrio de masa esquemático para un molino de pulpa y una línea de producción de ácido orgánico integrada que usa licor blanco como el licor de pretratamiento para la línea del ácido orgánico (AO).

El molino de pulpa 501 se muestra con un aporte regular de astillas de madera 503 y la producción de pulpa 505. Se proporcionan licor blanco 509 y óxido de calcio 515 a la línea de producción del ácido orgánicos 507 como sustancias químicas de proceso. Esto produce un requisito aumentado para reposición de NaOH 508 y reposición de CaO 516 al molino de pulpa.

La materia prima lignocelulósica 517 se proporciona a la línea del AO 507. Esta materia prima lignocelulósica 517 puede ser madera para pulpa, pero también puede comprender descartes del molino de pulpa o residuos forestales no adecuados para producción de pulpa convencional. Los residuos forestales no adecuados para uso en la línea del AO se pueden desviar a la caldera de corteza del molino de pulpa con el fin de aumentar más la producción de electricidad. Los aportes adicionales en la línea del AO 507 son enzimas 519, dióxido de carbono 521, y ácido sulfúrico 523.

Con respecto a las producciones del proceso, los productos finales de la línea del AO son el ácido orgánico 529, tal como ácido láctico o ácido acético, y lignina 531. Con el fin de mantener el equilibrio de azufre del molino de pulpa, el yeso 526 producido durante la producción del ácido orgánico se purga. Sin embargo, los filtrados y residuos adicionales 527 de la línea del AO se devuelven al molino de pulpa para la regeneración de sustancias químicas de fabricación de pulpa/pretratamiento y generación de energía. Esto produce una producción de alguna manera aumentada de polvo de ESP 513 en el molino de pulpa, pero proporciona producción de electricidad muy aumentada 514. De nuevo, se puede ver del equilibrio de masa esquemático que se producen relativamente pocos residuos no regenerables.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la producción de un ácido orgánico a partir de una materia prima lignocelulósica, en donde el proceso está integrado con un molino de pulpa y comprende las etapas:
- 10 a) proporcionar una materia prima lignocelulósica;
 b) obtener un licor alcalino del molino de pulpa;
 c) pretratar la materia prima lignocelulósica con el licor alcalino, obteniendo de esta manera una alimentación celulósica pretratada y un licor negro;
 d) obtener óxido de calcio del molino de pulpa;
 e) someter la alimentación celulósica pretratada de la etapa c) a hidrólisis enzimática, obteniendo de esta manera una alimentación de sacáridos;
 15 f) someter la alimentación de sacáridos de la etapa e) a fermentación microbiana usando el óxido de calcio de la etapa d) como un agente neutralizante, obteniendo de esta manera una sal de calcio de ácido orgánico;
 g) tratar la sal de calcio de ácido orgánico con ácido sulfúrico, obteniendo de esta manera yeso y el ácido orgánico;
 20 h) opcionalmente aislar lignina del licor negro obtenido en la etapa c), obteniendo de esta manera lignina y licor negro débil; y
 i) devolver el licor negro obtenido en la etapa c) y/o el licor negro débil obtenido en la etapa h) al molino de pulpa para la integración con el proceso de recuperación química del molino de pulpa;
- 25 en donde las etapas e) y f) se realizan o bien secuencialmente o simultáneamente.
- 30 2. Proceso según la reivindicación 1 en donde las etapas e) y f) se realizan simultáneamente.
3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el ácido orgánico es ácido láctico, ácido acético, ácido cítrico, ácido itacónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido glicólico, ácido pirúvico, ácido acético, ácido glutámico, ácido málico, ácido maleico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido glucónico o combinaciones de los mismos, preferiblemente ácido láctico o ácido acético, incluso más preferiblemente ácido láctico.
- 35 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el licor alcalino es licor blanco del molino de pulpa.
5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el licor alcalino y el ácido sulfúrico derivan al menos en parte del polvo del precipitador electrostático del molino de pulpa.
- 40 6. Proceso según la reivindicación 5, en donde el licor alcalino está libre de sulfuro de sodio.
7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el licor negro obtenido en la etapa c) se combina con licor negro del molino de pulpa antes de aislar lignina en la etapa h).
- 45 8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos una porción del yeso obtenido en la etapa g) se devuelve al molino de pulpa para su integración con un proceso de regeneración de cal del molino de pulpa.
- 50 9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la materia prima lignocelulósica de la etapa a) se somete a una etapa de prehidrólisis acuosa antes de la etapa b), obteniéndose mediante ello una materia prima lignocelulósica prehidrolizada y un hidrolizado de hemicelulosa.
10. Proceso según la reivindicación 9, en donde una hemicelulosa, tal como xilano, o un producto derivado de hemicelulosa, tal como xilosa o furfural, se aísla del hidrolizado de hemicelulosa.
- 55 11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido orgánico obtenido en la etapa g) se purifica por destilación reactiva con un alcohol para proporcionar un éster, seguido por hidrólisis del éster para proporcionar un ácido orgánico purificado.
- 60 12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la alimentación celulósica pretratada de la etapa c) se somete a una etapa de deslignificación con oxígeno antes de la etapa e).
- 65 13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos parte de la alimentación celulósica pretratada de la etapa c) se somete a neutralización mediante la adición de ácido sulfúrico antes de la etapa e).

14. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la materia prima lignocelulósica se selecciona del grupo que consiste en madera, hierba, bagazo, paja, material vegetal, papel, y combinaciones de los mismos.
- 5 15. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde todos los filtrados y residuos del proceso se devuelven al molino de pulpa y se integran con los procesos de recuperación química y/o de energía del molino de pulpa.
- 10 16. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el molino de pulpa es un molino de pulpa alcalino, preferiblemente un molino de pulpa Kraft o molino de pulpa de sosa, incluso más preferiblemente un molino de pulpa Kraft.

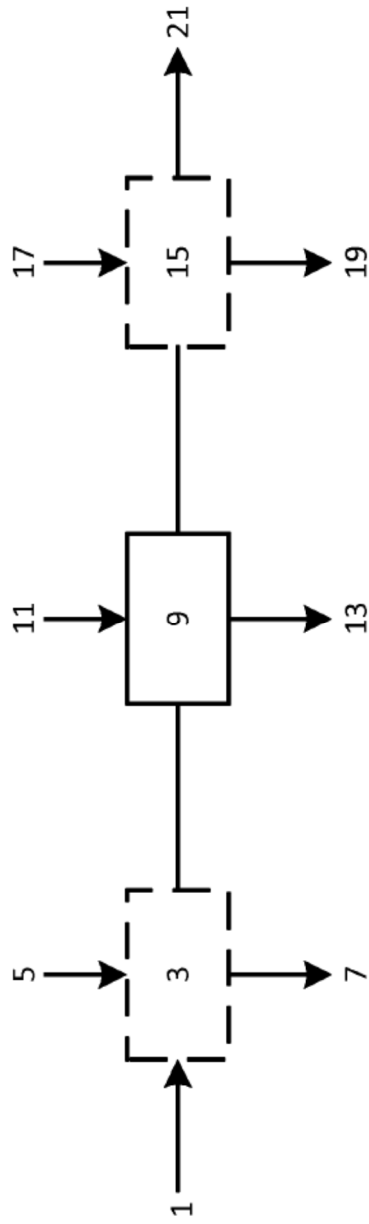


Fig. 1

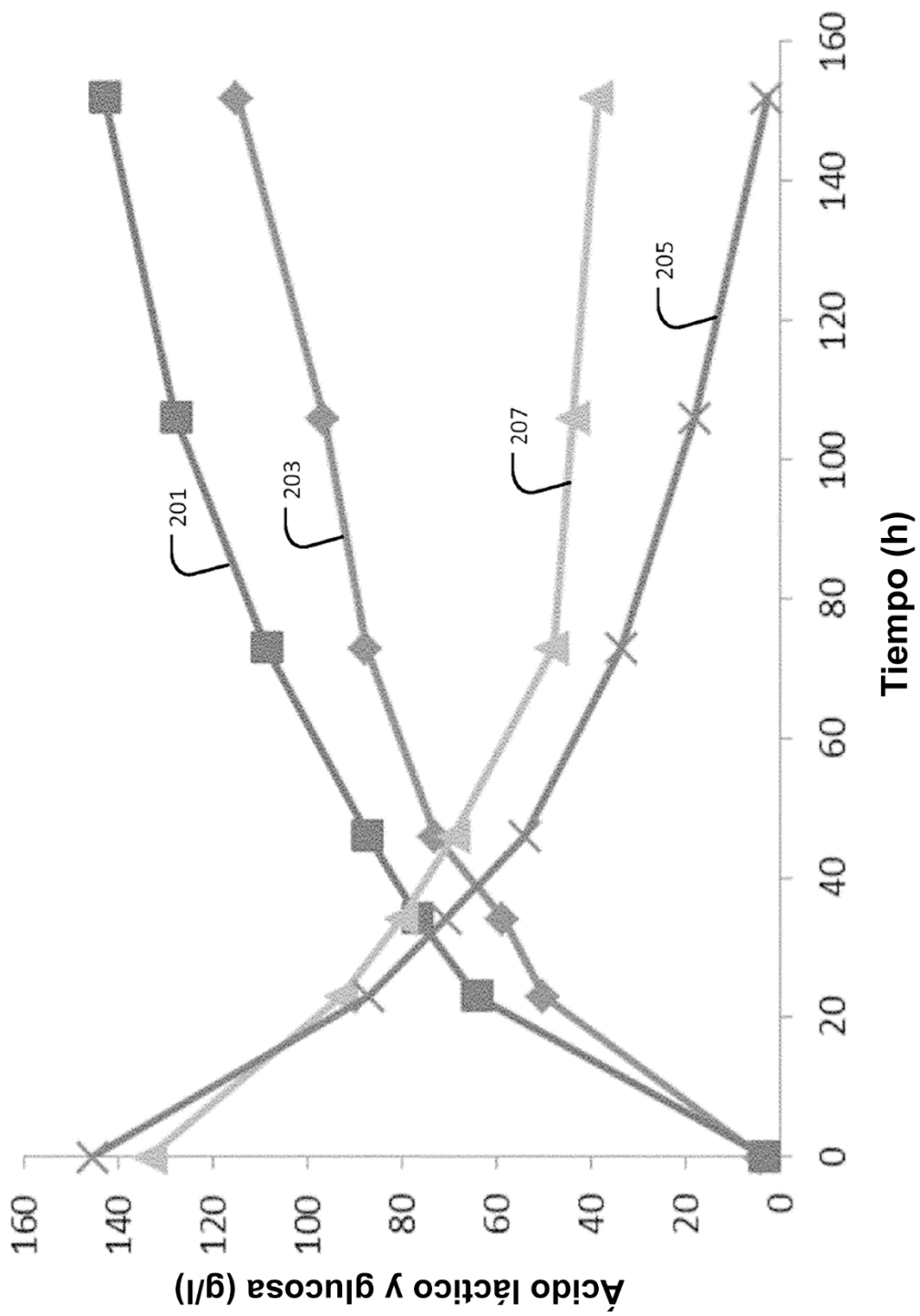


Fig. 2

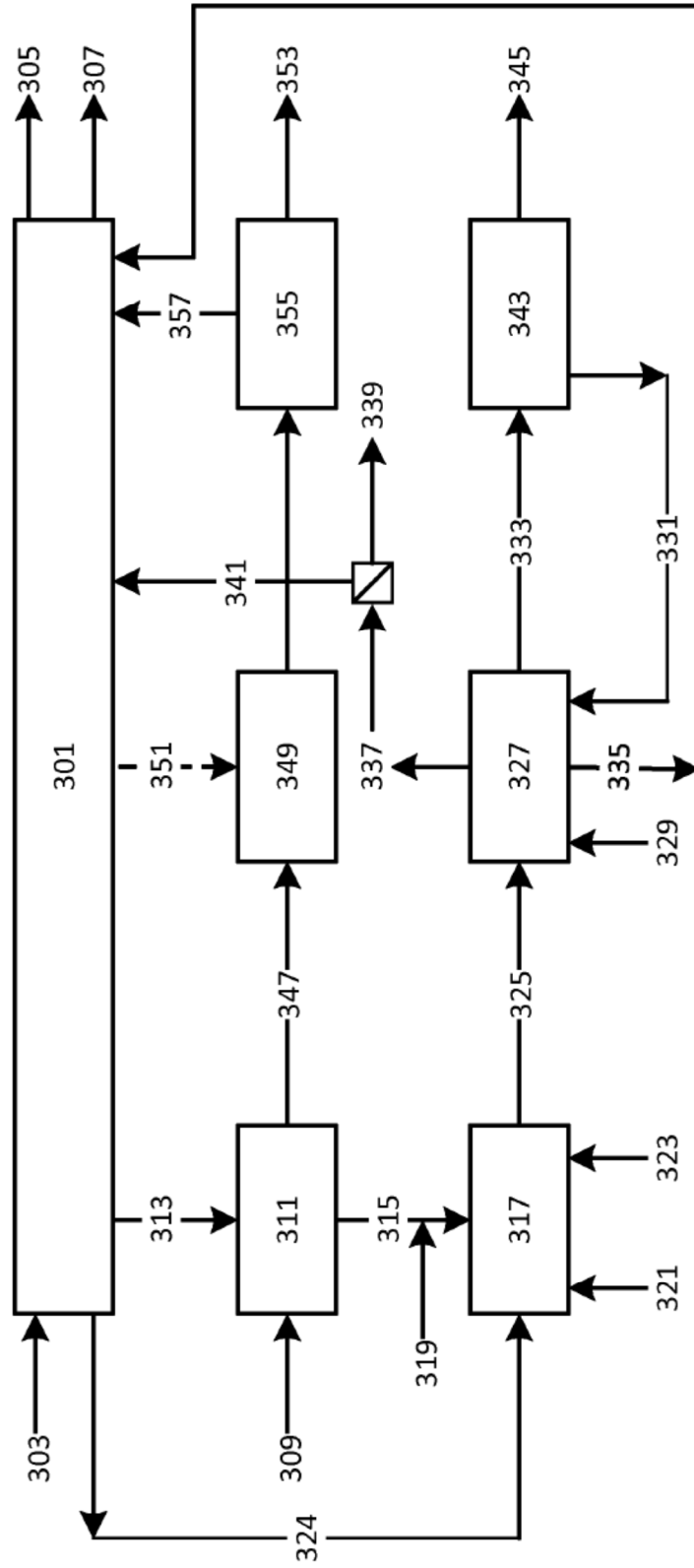


Fig. 3

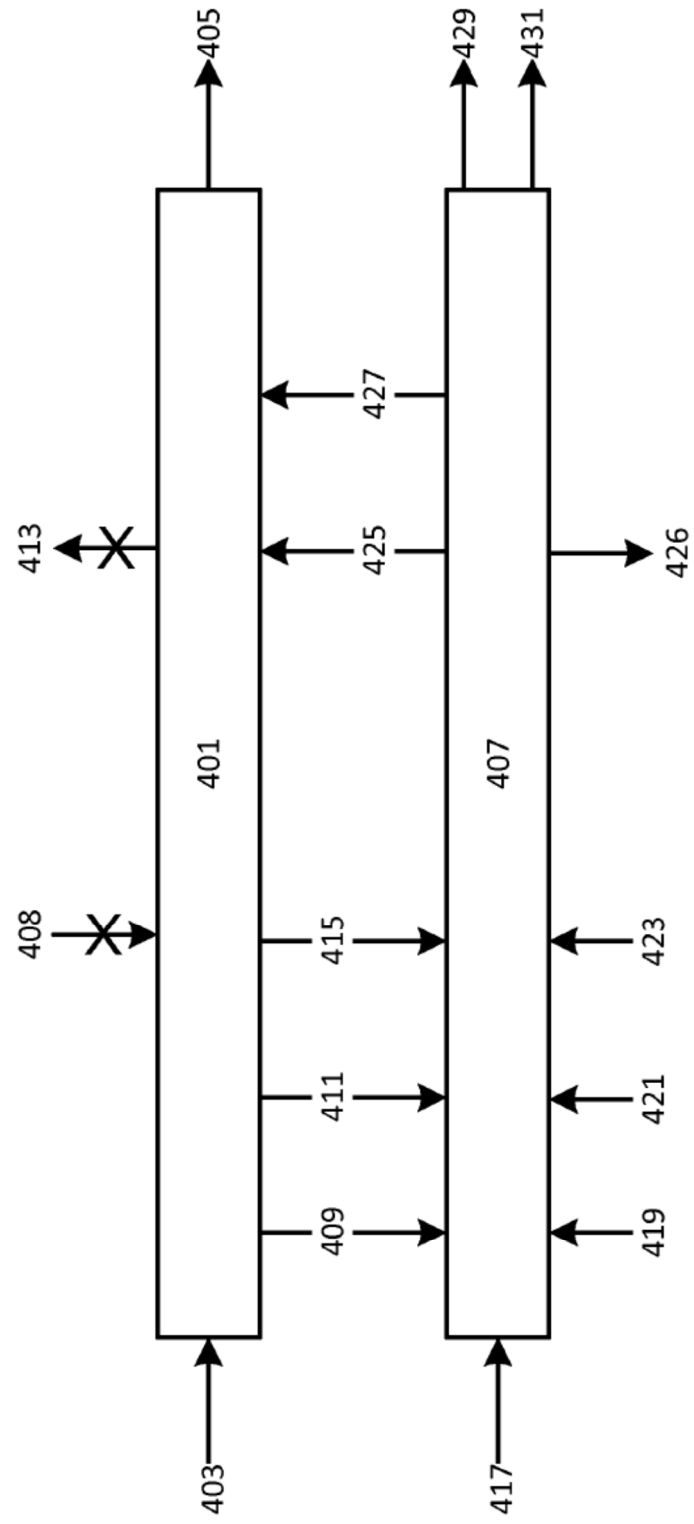


Fig. 4

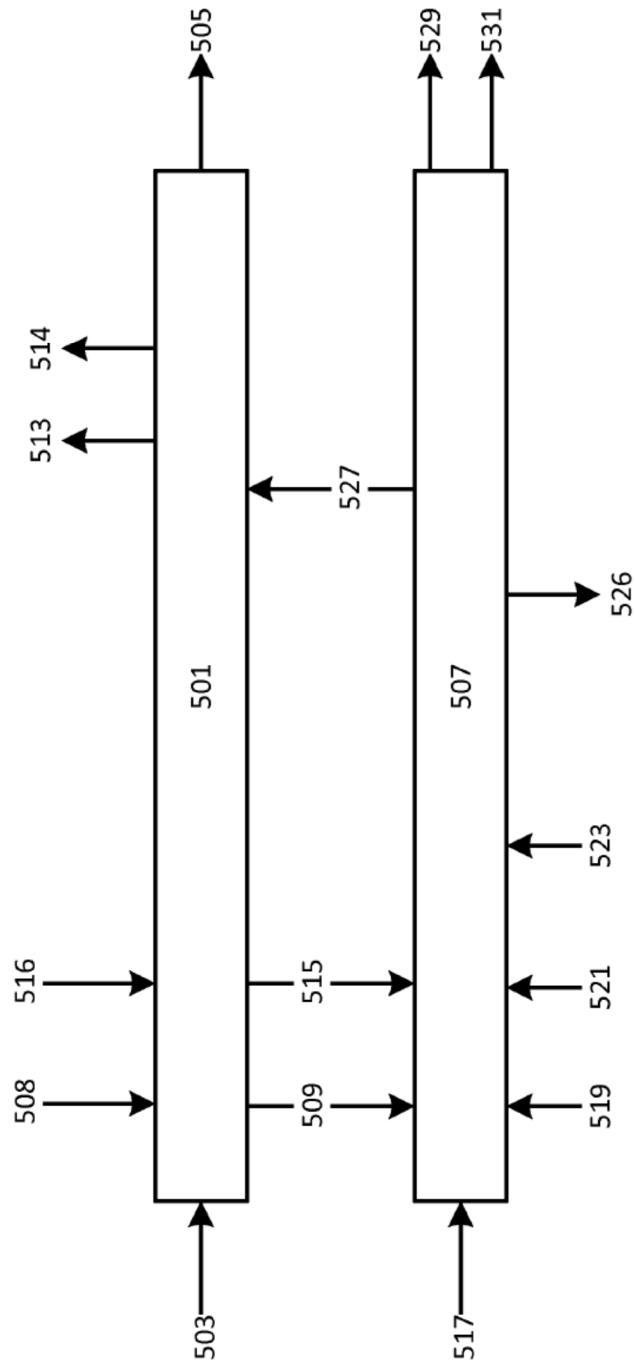


Fig. 5