

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 024 359**

51 Int. Cl.:

<b>C07H 1/00</b>	(2006.01)
<b>C08H 7/00</b>	(2011.01)
<b>C13K 1/02</b>	(2006.01)
<b>C13K 13/00</b>	(2006.01)
<b>B01D 5/00</b>	(2006.01)
<b>B01J 6/00</b>	(2006.01)
<b>A21D 13/04</b>	(2007.01)
<b>C08B 37/00</b>	(2006.01)
<b>C08H 8/00</b>	(2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2019 PCT/GB2019/051975**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2020 WO20025925**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2019 E 19744828 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2025 EP 3830099**

54 Título: **Tratamiento de la biomasa lignocelulósica**

30 Prioridad:

**30.07.2018 GB 201812363**

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

**04.06.2025**

73 Titular/es:

**NOVA PANGAEA TECHNOLOGIES (UK) LIMITED  
(100.00%)  
Leaholme Building, Wilton International  
Middlesbrough TS10 4RG, GB**

72 Inventor/es:

**HOLM, MARTIN SPANGSBERG y  
ZHURINSH, AIVARS**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

**ES 3 024 359 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

Tratamiento de la biomasa lignocelulósica

Esta invención se refiere a un proceso para tratar biomasa lignocelulósica para producir productos químicos orgánicos, en particular pero no exclusivamente para producir azúcares.

5 Como se explica en el documento EP 2 483 331B (Nova Pangaea), existen problemas ambientales derivados del uso de combustibles fósiles, por lo que el uso de biomasa como fuente de combustible y productos químicos orgánicos sería ventajoso. La biomasa leñosa o lignocelulósica se compone en gran parte de hemicelulosa, celulosa y lignina. La celulosa se compone principalmente de azúcares C6, mientras que la hemicelulosa comprende tanto azúcares C5 como C6. La lignina es un polímero complejo que confiere resistencia física a la biomasa, pero que está estrechamente  
10 unido a los demás componentes. Por consiguiente, no es sencillo eliminar los azúcares del resto de la biomasa. El documento EP 2 483 331B enseña un procedimiento de fraccionamiento de biomasa lignocelulósica mediante una secuencia de pasos. La biomasa puede alimentarse en un reactor de hidrólisis de hemicelulosa para hidrolizar la hemicelulosa, de modo que un componente líquido incluya los productos de la hidrólisis de hemicelulosa, por ejemplo en agua, y que el componente sólido restante incluya celulosa y lignina. A continuación, el componente sólido restante  
15 se alimenta en un reactor de hidrólisis de celulosa que puede aplicar vapor a una temperatura de entre aproximadamente 400 ° y 550 °C aproximadamente, con el fin de hidrolizar la celulosa y vaporizar los azúcares resultantes; y luego condensar los vapores resultantes. Los sólidos restantes pueden estar en forma de carbón de lignina.

El documento EP 2 483 331B prevé el uso potencial de una amplia gama de diferentes tipos de biomasa, incluyendo  
20 madera, maíz, paja, hierba y otros residuos celulósicos; e indica que el material puede ser pretratado, por ejemplo, por secado, y por trituración para crear virutas o copos, indicando un tamaño preferente de copos de espesor entre 1 mm y 3 mm. Además, cuando proceda, el material puede pretratarse para eliminar componentes volátiles como los aceites naturales. El reactor de hidrólisis de hemicelulosa puede tratar el material utilizando vapor a una temperatura por ejemplo entre 170 ° y 250 °C y a una presión elevada por ejemplo entre 10 bar(a) y 35 bar(a). Estas condiciones  
25 se describen en el documento EP 2 483 331B como suficientes para hidrolizar la hemicelulosa minimizando la degradación del material de biomasa. Los azúcares producidos por la hidrólisis de la hemicelulosa se disolverán en agua, y pueden eliminarse de la biomasa utilizando agua adicional y un flujo de agua en contracorriente; también se menciona el uso de una prensa de tornillo para eliminar el líquido. El material sólido resultante se compone principalmente de celulosa y lignina.

El material sólido puede someterse a un tratamiento tal como el secado y una reducción de tamaño adicional, antes de someterse a un procedimiento para provocar la hidrólisis de la celulosa. Esto puede lograrse mediante termólisis instantánea utilizando vapor sobrecalentado, que puede estar por ejemplo a una temperatura entre 350 ° y 550 °C, y por ejemplo a una presión entre 1 bar(a) y 2 bar(a), de manera que se rompe el enlace entre la lignina y la celulosa y la celulosa se hidroliza en azúcares C6. A continuación, los azúcares vaporizados y cualquier otro compuesto volátil  
35 pueden separarse de la materia sólida, y los vapores condensarse para formar una solución acuosa.

Aunque el documento EP 2 483 331B describe diversas formas de realizar estas etapas, las investigaciones han demostrado que hay una serie de cuestiones que deben resolverse si se quiere obtener un rendimiento satisfactorio de azúcares C5 y C6. Por ejemplo, la hidrólisis de la hemicelulosa tiende a producir ácidos orgánicos tales como el ácido acético, y también libera componentes alcalinos tales como los iones de potasio de la biomasa. Sin embargo, la  
40 etapa de hidrólisis de la celulosa sólo producirá un buen rendimiento de azúcares C6 (o compuestos relacionados) en ausencia de cantidades significativas de álcali; si hay presentes cantidades significativas de álcali o ácido inorgánico, la hidrólisis de la celulosa tiende a producir moléculas más pequeñas, tales como aldehídos y cetonas C1 a C3, y gases tales como monóxido y dióxido de carbono. Por lo tanto, es necesario lavar o enjuagar el material sólido resultante de la hidrólisis de la hemicelulosa para eliminar los materiales alcalinos y la mayor parte del ácido inorgánico.  
45 Esta etapa de lavado o aclarado tiene además la ventaja de eliminar cualquier producto de hidrólisis soluble restante, tales como los azúcares C5 o C6, que de otro modo se destruirían en la etapa de termólisis posterior.

Se apreciará que los procesos químicos que tienen lugar cuando se realiza la operación denominada "hidrólisis de celulosa" pueden denominarse con mayor precisión termólisis, pirólisis, despolimerización o degradación; el resultado general es que la celulosa se separa de la lignina y se descompone en compuestos más pequeños. En este  
50 documento, el proceso de tratamiento del material con vapor a alta temperatura para crear compuestos más pequeños a partir de la celulosa se denomina hidrólisis de celulosa, lo que es conforme con la terminología utilizada en la EP 2 483 331. El documento US2014/356915A1 desvela un proceso para fraccionar biomasa lignocelulósica en celulosa, hemicelulosa y lignina. El proceso implica múltiples etapas, fraccionamiento del agua lignocelulósica para producir un licor que contiene hemicelulosa, hidrólisis de la hemicelulosa para producir monómeros hemicelulósicos, sacarificación para producir glucosa; recuperación de los monómeros hemicelulósicos y la glucosa tales como azúcares fermentables; y fermentación de los azúcares fermentables a un producto de fermentación. Publicado en un documento del Instituto Estatal Letón de Química de la Madera en 2002, escrito por G. Dobeles, se desvela una revisión que describe la "PRODUCCIÓN, PROPIEDADES Y USO DE ACEITE DE PIRÓLISIS DE MADERA", que es similar en naturaleza a los procesos detallados en la solicitud actual (G. Dobeles, "PRODUCCIÓN, PROPIEDADES Y USO DE  
60 ACEITE DE PIRÓLISIS DE MADERA - UNA BREVE REVISIÓN DEL TRABAJO REALIZADO EN LOS CENTROS DE

INVESTIGACIÓN Y PRODUCCIÓN DE LA ANTIGUA URSS DE 1960 A 1990", enero de 2002, págs. 147-241, en "PIRÓLISIS RÁPIDA DE BIOMASA: UN MANUAL", PL PRESS, ISBN: 978-1-872691-47-3).

De acuerdo con la presente invención se proporciona un proceso para tratar biomasa lignocelulósica para producir productos químicos orgánicos, el proceso comprende:

- 5 (a) someter la biomasa a una primera hidrólisis para hidrolizar la hemicelulosa, para formar un componente líquido que comprenda los productos de la hidrólisis de la hemicelulosa en solución, y un componente sólido que comprenda la celulosa y la lignina;
- (b) someter a continuación el componente sólido a una segunda hidrólisis, a fin de hidrolizar la celulosa y vaporizar los productos resultantes de la hidrólisis de la celulosa; y
- 10 (c) a continuación, condensar los vapores resultantes para formar una solución acuosa que contenga los productos de la hidrólisis de la celulosa; en la que, después de la primera hidrólisis y antes de la segunda hidrólisis, el proceso comprende también someter el componente sólido a una primera etapa de lavado, en la que el componente sólido se lava con la solución acuosa que contiene los productos de la hidrólisis de la celulosa, para producir una solución acuosa de azúcar resultante; caracterizado porque se añade un ácido fuerte a la biomasa antes de someterla a la
- 15 primera hidrólisis, y después de lavarla con la solución que contiene los productos de la hidrólisis de la celulosa, el componente sólido se somete a una segunda etapa de lavado con agua limpia para eliminar los azúcares residuales.

La presión puede ser diferente para el primer proceso de hidrólisis y para el segundo, al igual que los tiempos de residencia.

- 20 En una realización, se añade ácido, tal como ácido sulfúrico, a la biomasa antes de someterla a la primera hidrólisis. Se ha comprobado que la hidrólisis de la hemicelulosa es más eficaz en presencia de ácido y puede llevarse a cabo a una temperatura ligeramente inferior, por ejemplo, no superior a 180 °C. En cierta medida, la reacción de hidrólisis de la hemicelulosa puede ser autocatalítica debido a la formación de ácidos orgánicos tales como el ácido acético. No obstante, la adición de un ácido antes de iniciar la hidrólisis es beneficiosa para garantizar una hidrólisis satisfactoria
- 25 a una temperatura inferior a la que se necesitaría de otro modo.

Después de la etapa de lavado, y antes de la segunda etapa de hidrólisis, el componente sólido puede secarse. Esta etapa de secado evaporará el exceso de humedad.

- 30 Se apreciará que la etapa de lavado elimina el ácido inorgánico y orgánico soluble en agua y el material alcalino del componente sólido, y también elimina los productos de la hidrólisis de la hemicelulosa que están en solución. Por tanto, produce un componente sólido lavado que puede someterse a la segunda hidrólisis para formar azúcares C6 (en lugar de aldehídos y cetonas C1 a C3, y gases permanentes). La mezcla líquida formada como resultado de la etapa de lavado contiene los productos solubles de la hidrólisis de la hemicelulosa, que son predominantemente azúcares C5 (tales como la xilosa), con algunos azúcares C6 (tales como la glucosa y la manosa), junto con los
- 35 productos de la segunda hidrólisis, que son predominantemente azúcares C6. En consecuencia, la mezcla líquida tiene un contenido total de azúcar significativamente superior al que se obtendría si en la fase de lavado se hubiera utilizado únicamente agua limpia.

- 40 La segunda etapa de lavado minimiza el azúcar que permanece en el componente sólido y que luego se somete a la segunda hidrólisis, lo cual es beneficioso ya que el azúcar se descompondría predominantemente como resultado de la segunda hidrólisis. El volumen de agua utilizado en esta segunda etapa de lavado es mucho menor que el volumen de la solución acuosa que contiene los productos de la hidrólisis de la celulosa y que se utilizó para la etapa de lavado inicial, de forma que la concentración final de azúcares no se reduce significativamente por esta segunda etapa de lavado.

- 45 Los productos de la hidrólisis de celulosa se denominan anteriormente azúcares C6, pero en la práctica consisten en una mezcla que puede contener, por ejemplo, glucosa, levoglucosano, levoglucosenona, anhidroazúcares oligoméricos, oligómeros de azúcar y azúcares unidos químicamente a derivados de fenol. Las proporciones pueden depender de la composición química exacta del componente sólido que se esté tratando y del tipo de ácido presente. La hidrólisis de celulosa (o termólisis) produce principalmente el compuesto volátil anhidroglucosa, que puede denominarse levoglucosano. Si la intención es producir una solución de azúcar que pueda fermentarse, puede ser
- 50 beneficioso tratar esta mezcla de azúcar C6 con ácido acuoso, que tendrá el efecto, por ejemplo, de convertir el levoglucosano en glucosa. En la presente invención los productos de la hidrólisis de la celulosa, en solución, se utilizan para lavar el ácido inorgánico y los materiales alcalinos además de los productos solubles de la hidrólisis de la hemicelulosa, y la solución de azúcar resultante es algo ácida. De este modo, el proceso permite utilizar el ácido inorgánico empleado en la hidrólisis de la hemicelulosa para mejorar la conversión del levoglucosano en glucosa tras la fase de lavado. Por lo tanto, el ácido se utiliza efectivamente dos veces, lo que puede permitir reducir la cantidad
- 55 total de ácido inorgánico necesario para el proceso global.

La presente divulgación se describirá ahora con más detalle y en mayor profundidad, solo a modo de ejemplo, y con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La figura 1 muestra un diagrama de flujo del proceso de la presente divulgación;

La figura 2 muestra tres modificaciones del diagrama de flujo de la figura 1;  
La figura 3 muestra una modificación alternativa del diagrama de flujo de la figura 1; y  
La figura 4 muestra una modificación del diagrama de flujo de la figura 2.

5 En referencia a la figura 1, la presente divulgación proporciona un proceso 10 para tratar biomasa 11, tal como astillas de madera, a fin de obtener CS y azúcares C6 por medio de la descomposición de los polímeros de hemicelulosa y celulosa dentro de la biomasa. El proceso utiliza dos pasos de hidrólisis diferentes que se realizan a diferentes temperaturas y también pueden llevarse a cabo a diferentes presiones. Sin embargo, antes de realizar las etapas de hidrólisis, la biomasa puede picarse en trozos pequeños y calentarse para evaporar vapores, por ejemplo, de aceites naturales como la trementina o el aceite de eucalipto, si están presentes en concentraciones significativas.

10 Después de realizar cualquiera de estos pretratamientos, la biomasa de grano fermentado 11 se impregna 12 con un ácido fuerte, por ejemplo con ácido sulfúrico diluido (es decir. aproximadamente 1 mol/L), por lo general en una proporción de entre el 1 y el 2 % en peso de la biomasa seca, antes de introducirla por medio de un transportador de tornillo en un reactor 14 en el que la biomasa 11 se pone en contacto con vapor/agua a una temperatura de entre 150 ° y 180 °C y una presión de entre 6 bar y 10 bar, por ejemplo a 165 °C y una presión de 6,5 bar (manométrica); hay poco aire presente. Puede tratarse de un reactor tubular a lo largo del cual la biomasa 11 se desplaza junto con el vapor/agua a alta presión. En estas condiciones de reacción, la hemicelulosa se descompone principalmente para formar azúcares C5, con también algunos azúcares C6, y ácidos orgánicos, dependiendo de la composición inherente de la biomasa.

20 A la presión de funcionamiento de 6,5 bar, el agua a 165 °C es líquida mientras se mantenga la presión. A medida que el material sale del reactor 14, se puede enfriar dejándolo despresurizar, de forma que una proporción del agua se evapore, normalmente alrededor del 10%, enfriando la biomasa restante a menos de 100° C. Por ejemplo, la mezcla de biomasa y agua caliente puede liberarse en balsas del reactor. Como se mencionó anteriormente, es necesario eliminar la fase líquida de la biomasa tratada antes de poder someterla a la segunda etapa de hidrólisis, tanto para eliminar azúcares como para eliminar material alcalino y cualquier ácido inorgánico. Aunque parte del líquido puede eliminarse por compresión, esto no permite expulsar todo el líquido. Por lo tanto, es preferible eliminar la fase líquida mediante un paso de lavado.

25 El material sólido que se ha sometido a la etapa de hidrólisis en el reactor 14 se lava a continuación en la etapa 16, que se describe con más detalle a continuación.

30 El material lavado luego se seca en la etapa 18 para evaporar el exceso de humedad, y puede triturarse aún más (no se muestra) para garantizar que todas las partículas sean lo suficientemente pequeñas como para calentarse rápidamente. A continuación, el material se introduce, por ejemplo con un transportador de tornillo, en un reactor 20 en el que el material sólido se pone en contacto con vapor sobrecalentado a una temperatura significativamente más alta, por ejemplo 550°C. Las partículas de material sólido enfrían el vapor sobrecalentado mientras ellas mismas se calientan. A modo de ejemplo, el material puede introducirse en un flujo de vapor sobrecalentado a, por ejemplo, 550°C, que fluye a lo largo de un tubo sustancialmente en ausencia de aire, de forma que el material en partículas es arrastrado junto con el vapor sobrecalentado y para de este modo someterlo efectivamente a una temperatura comprendida, por ejemplo, entre 380° y 410° durante un breve período que puede ser, por ejemplo, de entre 0,5 segundos y 5 segundos. En estas condiciones de reacción la celulosa sufre una degradación o hidrólisis, produciéndose principalmente derivados de azúcar C6 que son volátiles en estas condiciones. Al final del tubo, el material particulado, que en esta etapa es un carbón de lignina sólido 24, se puede separar de los vapores y gases al pasar a través de un ciclón 21, y luego los vapores se pueden condensar al pasar a través de un intercambiador de calor 22 (o a través de una serie de intercambiadores de calor 22).

35 Los vapores condensados crean una corriente de salida 25 que es una solución acuosa de los productos de degradación o hidrólisis de la celulosa, que consistirán principalmente en azúcares C6, típicamente en forma anhidra. Por ejemplo, los productos pueden ser anhidroglucosa (que también se denomina levoglucosano), pero también puede haber glucosa fenólica-sustituida, y anhidroazúcares fenólicos-sustituidos, así como anhidroazúcares oligoméricos y oligómeros de azúcar.

40 De acuerdo con la presente invención, esta corriente de salida 25 de vapores condensados procedentes del reactor de hidrólisis de celulosa 20 se realimenta y se utiliza para la etapa de lavado 16. De este modo, los productos de la hidrólisis de la hemicelulosa, el álcali y cualquier ácido orgánico resultante, y al menos la mayor parte del ácido inorgánico añadido, se eliminan del material sólido en esta etapa de lavado 16. La solución acuosa resultante 26 contiene por tanto los azúcares C5 producidos durante la hidrólisis de hemicelulosa, y también los azúcares C6 producidos durante la hidrólisis de celulosa, y al menos estos últimos pueden estar en forma anhidra. La solución 26 acuosa también contiene la mayor parte del ácido agregado en la etapa 12 antes de que la biomasa fuera tratada en el reactor 14 de hidrólisis de hemicelulosa.

55 Esta solución acuosa algo ácida 26 que contiene azúcares C5 y C6 puede ser el producto final del proceso 10.

En la figura 2 se muestran tres modificaciones del procedimiento 10 de la figura 1, pudiendo utilizarse una o varias de estas modificaciones. El proceso 30 de la figura 2 ilustra el uso de las tres modificaciones; en todos los demás aspectos, los procesos 10 y 30 son los mismos, y se utilizan los mismos números de referencia.

5 En una modificación, la solución algo ácida 26 se calienta a continuación, en la etapa 32, típicamente a unos 120°C durante 30 minutos, para asegurar la hidrólisis de los azúcares anhidros. Esta hidrólisis de los azúcares anhidros está catalizada por la presencia del ácido inorgánico. Si es necesario, puede añadirse más ácido a la solución algo ácida 26. La anhidroglucosa (predominantemente, levoglucosano) y cualquier glucosa fenólica-sustituida, anhidroazúcares oligoméricos y oligómeros de azúcar se convierten así en glucosa.

10 En una segunda modificación, el ácido restante puede neutralizarse añadiendo, en la etapa 34, una base, por ejemplo cal apagada (hidróxido de calcio), para obtener un pH sustancialmente neutro, es decir, pH 7, de forma que el proceso global produzca una solución acuosa neutra de azúcar 36 que contenga azúcares C5 (hemicelulósicos) y C6, y no sea ácida. Esta etapa 34 puede llevarse a cabo después de realizar la etapa 32 de hidrólisis, o si no hay necesidad de hidrolizar los azúcares anhidros, entonces la etapa 34 de añadir la base puede aplicarse a la solución algo ácida 26, sin realizar la etapa 32 de hidrólisis.

15 Se apreciará que después de que el material sólido haya sido lavado, en la etapa 16, mediante el uso de la solución acuosa de azúcar C6, es decir, la corriente de salida 25, parte de esa solución de azúcar C6 permanecerá dentro o en contacto con el material sólido. Es probable que este azúcar restante se destruya durante la etapa 20 de hidrólisis de la celulosa a alta temperatura. Después de lavar el material sólido con la solución acuosa de azúcar C6 25, el material sólido se somete a otro lavado o aclarado con agua limpia (indicada con la referencia 38), para lavar los azúcares C6  
20 residuales. Puede tratarse de agua desmineralizada. La solución azucarada obtenida en esta etapa de lavado o aclarado 38 se combina con la solución ácida 26. El volumen de agua limpia utilizado para esta etapa de lavado o aclarado 38 puede ser significativamente menor que el volumen de la solución acuosa de azúcar C6, es decir, el flujo de salida 25, utilizado para la etapa de lavado inicial 16, de forma que la concentración de azúcar en la solución acuosa 26, algo ácida, no se reduce significativamente por la adición de agua limpia.

25 Se apreciará que el proceso 10 o 30 de la presente invención combina la solución de azúcar C5 producida por la hidrólisis 14 de hemicelulosa con la solución de azúcar C6 producida por la hidrólisis 20 de celulosa. Esto tiene la ventaja de que los azúcares C6 anhidros producidos en la etapa 20 de hidrólisis de la celulosa pueden hidrolizarse fácilmente a azúcares C6 hidrosolubles, porque la mayor parte o la totalidad del ácido que convencionalmente se requeriría para catalizar esta hidrólisis ya está presente en la solución de azúcar C5. De este modo, el ácido inorgánico  
30 que se añade en 12 a la biomasa para potenciar la primera etapa de hidrólisis 14 se utiliza posteriormente para realizar la etapa de hidrólisis 32. De este modo, el ácido se utiliza dos veces, por lo que se necesita menos ácido en total y menos material básico para neutralizar el ácido.

35 En referencia ahora a la figura 3, ésta muestra un proceso alternativo 40 que es una modificación del proceso 10 de la figura 1, en el que se utilizan los mismos números de referencia para referirse a las mismas características. El proceso 40 difiere del proceso 10 en que no se añade ácido inorgánico a la biomasa 11 antes de realizar la primera etapa de hidrólisis en el reactor de hidrólisis 14. Por lo tanto, puede ser necesario hacer funcionar el reactor de hidrólisis 14 a una temperatura y presión superiores a las descritas anteriormente en relación con el proceso 10. La etapa de lavado 16, la etapa de secado 18 y el funcionamiento del reactor de hidrólisis de celulosa 20 se realizan del mismo modo que se ha descrito anteriormente. Una consecuencia de operar de este modo es que la solución acuosa 26a  
40 producida a partir de la etapa de lavado 16 contiene los azúcares C5 y C6 producidos por la hidrólisis de la hemicelulosa y también los azúcares anhidro C6 producidos por la hidrólisis de la celulosa, como se ha descrito anteriormente, pero que la solución acuosa 26a no es ácida. Esta solución acuosa 26a puede ser el producto de salida del proceso 40.

45 Si es necesario hidrolizar los productos del reactor de hidrólisis de celulosa 20 para formar azúcares, esto puede conseguirse añadiendo un ácido inorgánico a la solución 26a, y realizando a continuación la hidrólisis mediante una etapa de calentamiento 32, y opcionalmente también una etapa de neutralización 34, como se ha descrito anteriormente en relación con la figura 2. Además, el proceso 40 también puede modificarse para incorporar el lavado o aclarado adicional con agua limpia 38, como se ha descrito anteriormente en relación con la figura 2.

50 La figura 4 muestra un procedimiento 50 que es una modificación del procedimiento 30 de la figura 2, en el que se utilizan los mismos números de referencia para referirse a las mismas características. El proceso 50 difiere del proceso 30 en que se añade un ácido inorgánico 12 a la corriente de salida 25 que es la solución acuosa de los productos de degradación o hidrólisis de la celulosa, salida del reactor 20, y la solución acidificada resultante se calienta en el paso 32, típicamente a unos 120°C durante 30 minutos, para asegurar que se hidrolizan los azúcares anhidros. A continuación, como en los procesos 10, 30 y 40, la solución se utiliza en la etapa de lavado 16. En consecuencia, el líquido que sale de la etapa de lavado 16 es una solución algo ácida 26b que contiene tanto azúcares C5 como  
55 azúcares C6 que ya están en su forma hidrolizada. Esta solución acuosa 26b puede ser el producto de salida del proceso 50.

Si se requiere una solución neutra de azúcares C5 y C6, esto puede conseguirse añadiendo, en la etapa 34, una base, por ejemplo cal apagada (hidróxido de calcio), para obtener un pH sustancialmente neutro, es decir, pH 7, de forma que el proceso global 50 produzca una solución acuosa neutra de azúcar 36 que contenga azúcares C5 y C6.

5 En una modificación del proceso 50, la solución resultante de la etapa 32 de calentamiento hidrolizante puede someterse a una etapa de neutralización equivalente a la etapa 34 antes de utilizarse para realizar la etapa 16 de lavado. Esta modificación no se muestra.

10 Otra ventaja que proporciona la invención es que la corriente de salida 25 de vapores condensados del reactor de hidrólisis de celulosa 20 puede contener compuestos fenólicos, además de los azúcares C6. Por regla general, estos compuestos fenólicos no son necesarios ni útiles en la solución azucarada resultante 26. La etapa de lavado 16 pone la corriente de salida 25 en contacto íntimo con el material sólido, y se supone que gran parte de estos compuestos fenólicos se absorberán en el material sólido, en lugar de ser arrastrados a la solución azucarada resultante 26.

Los siguientes Ejemplos muestran el efecto de la etapa de lavado 16 en el rendimiento del proceso.

### Ejemplo 1

15 La madera de abedul que se había sometido a la primera etapa de hidrólisis 14, y que por tanto contenía los azúcares hemicelulósicos monomerizados, así como el ácido sulfúrico utilizado para catalizar la hidrólisis de la hemicelulosa, se lavó tres veces con la corriente de salida acuosa 25 de vapores condensados del reactor de hidrólisis de celulosa 20, y posteriormente una vez con agua desmineralizada pura (lo que corresponde a un proceso según la presente invención) o cuatro veces con agua desmineralizada pura (ejemplo comparativo).

20 En cada fase de lavado se utilizó una proporción de masa de aproximadamente 1:2 (material pretratado húmedo: corriente líquida 25). El material lavado se aisló por filtración como parte de cada paso de lavado.

Los dos materiales lavados se secaron y se sometieron a la etapa de hidrólisis de la celulosa 20 a 400°C en presencia de vapor sobrecalentado, como se ha descrito anteriormente.

25 Como se muestra en la Tabla 1, se obtuvo un rendimiento total de azúcar del 32,1% a partir de la etapa de hidrólisis de celulosa 20 (pirólisis) del material lavado cuatro veces con agua pura desmineralizada. Sorprendentemente, el rendimiento obtenido de la etapa de hidrólisis de celulosa 20 (pirólisis) del material lavado tres veces con la corriente de salida acuosa 25 y luego una vez con agua fue prácticamente idéntico, del 31,1%.

**Tabla 1.** Rendimiento total en azúcar de la pirólisis del material pretratado lavado con agua desmineralizada, o con la corriente acuosa 25 y agua desmineralizada.

	Rendimiento total de azúcares del material pretratado en pirólisis (%)
Material pretratado lavado 4 veces con agua pura	32,1.
Material pretratado lavado 3 veces con corriente acuosa 25 (condensado de pirólisis)	31,1.
y una vez con agua pura	

### Ejemplo 2

30 La madera de abedul que se había sometido a la primera etapa de hidrólisis 14, y que por tanto contenía el azúcar hemicelulósico monomerizado, así como el ácido sulfúrico utilizado para catalizar la hidrólisis de la hemicelulosa, se lavó tres veces con condensado de pirólisis fresco (es decir, la corriente acuosa 25) y posteriormente dos veces con agua pura desmineralizada (correspondiente a un proceso según la presente invención). La separación sólido-líquido después de cada lavado se realizó mediante filtración al vacío. La segunda etapa de hidrólisis 20 (pirólisis) del material lavado se llevó a cabo en muestras tomadas después de cada etapa de lavado, para examinar la viabilidad de utilizar la corriente acuosa de salida 25 (condensado de pirólisis) como medio de lavado en lugar de utilizar únicamente agua pura desmineralizada. En cada etapa de lavado se utilizó una proporción de masa de 1:2 (material pretratado húmedo: condensado de pirólisis).

40 El condensado de pirólisis (es decir, la corriente acuosa 25) no contiene ácido sulfúrico y, por lo tanto, la concentración de ácido sulfúrico en el líquido filtrado 26 es un buen indicador del contenido residual de sulfúrico en el material sólido lavado. El contenido de ácido sulfúrico en el líquido filtrado después de cada etapa sucesiva de lavado se indica en el cuadro 2. Puede observarse que el porcentaje en peso de ácido sulfúrico disminuye en función de los lavados consecutivos y, en tres fases de lavado con condensado de pirólisis fresco, el contenido de ácido sulfúrico desciende de 0,21 % en peso a 0,08 % en peso y, a continuación, a 0,05 % en peso. Un lavado posterior con agua pura hace 45 que la concentración de ácido sulfúrico del filtrado sea inferior al 0,01 % en peso.

**Tabla 2.** Contenido de ácido sulfúrico en el líquido filtrado en función del lavado.

Filtrado No.	Contenido de ácido sulfúrico en el filtrado (% en peso)
Lavados de condensados de pirólisis	
1 <sup>o</sup>	0,21
2 <sup>o</sup>	0,08
3 <sup>o</sup>	0,05
Lavados con agua	
4 <sup>to</sup>	<0,01
5 <sup>to</sup>	<0,01

5 La Tabla 3 muestra el rendimiento de levoglucosano obtenido a partir de la segunda etapa de hidrólisis 20 (pirólisis) del material sólido lavado 3 veces con condensado (ejemplo comparativo), 3 veces con condensado y una vez con agua pura desmineralizada o 3 veces con condensado y dos veces con agua pura desmineralizada, respectivamente (estas dos últimas según el procedimiento de la presente invención). El rendimiento se indica en % de carbono relativo de todos los productos gaseosos formados.

**Tabla 3.** Rendimientos de pirólisis del levoglucosano en función del lavado

Producto sólido después del lavado	Rendimiento de levoglucosano (rendimiento relativo en % a partir del análisis GC)
3 <sup>er</sup> lavado (3 x condensado de pirólisis)	39,0
4 <sup>to</sup> lavado (3 x condensado de pirólisis + 1 x agua pura)	39,9
5 <sup>to</sup> lavado (3 x condensado de pirólisis + 2 x agua pura)	21,1

10 La segunda etapa de hidrólisis 20 (pirólisis), si se lleva a cabo con material que contiene cantidades significativas de ácido sulfúrico, tales como material sin lavar o material lavado una sola vez con agua o condensado de pirólisis, dará lugar a rendimientos bajos de levoglucosano (<20%). Sorprendentemente, puede observarse en la Tabla 3 que el rendimiento de levoglucosano después de lavar tres veces únicamente con la corriente acuosa 25 (es decir, condensado de pirólisis), que es del 39,0%, es prácticamente idéntico al rendimiento de levoglucosano obtenido después de lavar tres veces con la corriente acuosa 25 (condensado de pirólisis) y posteriormente una vez con agua pura desmineralizada (39,9%). El rendimiento no aumentó más si el material se lavaba de nuevo con agua pura y, de hecho, el rendimiento descendió al 21,1% si el material se lavaba de nuevo con agua desmineralizada. Esto sugiere que el material puede lavarse demasiado; esto puede deberse a que los bajos niveles residuales de ácido sulfúrico son beneficiosos para la formación de levoglucosano en el segundo paso de hidrólisis 20.

15

REIVINDICACIONES

1. Un proceso (10) para tratar biomasa lignocelulósica (11) para producir productos químicos orgánicos, el proceso (10) comprende:
- 5 (a) someter la biomasa (11) a una primera hidrólisis (14) para hidrolizar la hemicelulosa, con el fin de formar un componente líquido que comprenda los productos de la hidrólisis de la hemicelulosa en solución, y un componente sólido que comprenda la celulosa y la lignina;
- (b) someter a continuación el componente sólido a una segunda hidrólisis (20), a fin de hidrolizar la celulosa y vaporizar los productos resultantes de la hidrólisis de la celulosa; y
- 10 (c) condensación de los vapores resultantes para formar una solución acuosa (25) que contenga los productos de la hidrólisis de la celulosa;
- en el que, después de la primera hidrólisis (14) y antes de la segunda hidrólisis (20), el proceso comprende además someter al componente sólido a una primera etapa de lavado (16), en la que el componente sólido se lava con la solución acuosa (25) que contiene los productos de la hidrólisis de la celulosa, para producir una solución acuosa de azúcar (26) resultante; **caracterizado porque** se añade un ácido fuerte (12) a la biomasa (11) antes de someterla a la primera hidrólisis (14), y después de lavarla con la solución (25) que contiene los productos de la hidrólisis de la celulosa, el componente sólido se somete a una segunda etapa de lavado (16) utilizando agua limpia (38) para eliminar los azúcares residuales.
- 15
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que, después de la etapa de lavado (16) y antes de la segunda hidrólisis (20), el procedimiento comprende también someter el componente sólido a una etapa de secado (18).
- 20
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el ácido (12) es ácido sulfúrico.
4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera hidrólisis (14) se realiza a una temperatura no superior a 250°C, la segunda hidrólisis (20) se realiza a una temperatura superior a 350°C, y después de la primera hidrólisis (14) y antes de la segunda hidrólisis (20) el procedimiento comprende además separar los componentes líquidos y sólidos.
- 25
5. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade un material básico a la solución acuosa de azúcar (26) resultante para neutralizar el ácido (12) restante.
6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la solución acuosa (25) que contiene los productos de la hidrólisis de la celulosa se hidroliza a glucosa antes de utilizarse en la primera etapa de lavado (16).
- 30
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la solución acuosa que contiene los productos de la hidrólisis de la celulosa (25), después de ser hidrolizada a glucosa, se neutraliza antes de ser utilizada en la primera etapa de lavado (16).



