

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 994 201**

(51) Int. Cl.:

D21C 1/10 (2006.01)
D21C 3/02 (2006.01)
D21C 3/04 (2006.01)
D21C 3/22 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2015 PCT/FI2015/050011**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2015 WO15104460**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2015 E 15701377 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2024 EP 3092337**

(54) Título: **Método para extraer lignina**

(30) Prioridad:

10.01.2014 FI 20145018

(73) Titular/es:

**CH-BIOFORCE OY (100.00%)
Ahventie 4 A 21-22
02170 Espoo, FI**

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

20.01.2025

(72) Inventor/es:

VON SCHOUTZ, SEBASTIAN

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 994 201 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

Método para extraer lignina

La presente invención se refiere a un método para extraer lignina de biomasa lignocelulósica según el preámbulo de la reivindicación independiente adjunta.

5 Descripción de la técnica relacionada

La extracción de lignina a partir de biomasa se puede realizar de muchas maneras diferentes. Los métodos más comunes son los procesos de fabricación de pasta papelera al sulfato y al sulfito, produciendo ambos procesos lignina que contiene azufre. El azufre es indeseable, por ejemplo, si la lignina está destinada a usarse como combustible, porque en tales casos, la lignina o los gases de combustión de la combustión del combustible tienen que pasar a través de una costosa desulfuración. Existen procesos que producen lignina, que está libre de azufre, tal como el proceso de fabricación de pasta papelera a la sosa y diversos procesos de fabricación de pasta papelera al disolvente orgánico, que usan diversos disolventes tales como acetona, metanol, etanol, butanol, etilenglicol, ácido fórmico y/o ácido acético.

En los procesos tradicionales de pasta papelera alcalina, la lignina experimenta una variedad de las denominadas reacciones de condensación que aumentan la masa molar de la lignina, y por lo tanto hace más difícil la extracción de lignina de la biomasa. Por ejemplo, la lignina experimenta reacciones alcalinas que producen formaldehído durante la formación de vinil éter a través de las reacciones β -O-4 relativamente lentas. Sin embargo, el formaldehído desempeña un papel importante en la condensación de la lignina. Las reacciones de condensación también disminuyen la reactividad de la lignina, especialmente a través de reacciones de los grupos reactivos en la estructura aromática.

20 También es bien conocido que la condensación de lignina es extensa bajo desnitrificación con oxígeno.

Las condiciones alcalinas, que se usan en los procesos de fabricación de pasta papelera al sulfato y a la sosa, son responsables de las reacciones de degradación alcalina de los carbohidratos, tales como las reacciones de pelado, que comienzan ya por debajo de 100 °C. Estas reacciones causan pérdidas considerables y costosas de carbohidratos al reducir el rendimiento de fabricación de pasta papelera. Adicionalmente, estas reacciones de degradación son responsables de la formación de ácidos en el proceso. Estos ácidos consumen una gran parte del álcali valioso durante el proceso de fabricación de pasta papelera incluso antes de que se haya obtenido cualquier disolución considerable de lignina. Como solución se han investigado varios aditivos, tales como antraquinona, polisulfuros y borohidruro de sodio; sin embargo, el ahorro de rendimiento rara vez cubre los costes químicos.

30 En la fabricación de pasta papelera al sulfito ácido, la extracción de lignina se determina por el grado de sulfonación de la lignina, lo que hace que la lignina sea más hidrófila y soluble en agua. La eficiencia de extracción de lignina es contrarrestada mediante las reacciones de condensación de la lignina. La fabricación de pasta papelera al sulfito ácido es perjudicial para el rendimiento de celulosa y hemicelulosas debido a la hidrólisis ácida de los carbohidratos en monosacáridos. Los monosacáridos pueden reaccionar con bisulfato formando ácidos aldónicos y tiosulfato que causa una condensación extensa de la lignina. La fabricación de pasta papelera al sulfito ácido también es propensa a otras reacciones de condensación de lignina que son perjudiciales para la extracción de lignina.

35 En la fabricación de pasta papelera tradicional, la mayor parte de los productos químicos para la fabricación de pasta papelera se añaden ya al comienzo del proceso de fabricación de pasta papelera. Por lo tanto, las reacciones de degradación y condensación no deseadas no se pueden evitar considerando los perfiles de tiempo y temperatura, por ejemplo, duración de 1-3 h a 70-170 °C, del proceso Kraft. Cuanto más largo sea el tiempo de fabricación de pasta papelera, más reacciones de condensación y degradación pueden ocurrir.

40 Se han realizado intentos para reducir la cantidad de aire en la fabricación de pasta papelera de biomasa mediante tratamiento con vapor de agua. La biomasa se pone en contacto con vapor de agua caliente que, por consiguiente, calienta la biomasa y al mismo tiempo expulsa el exceso de aire del recipiente del reactor. Sin embargo, la biomasa se calienta y a menudo por encima de 100 °C antes de que el aire, es decir, el oxígeno, se elimine de la biomasa. La temperatura elevada induce las reacciones de condensación y degradación no deseadas antes de que la concentración de oxígeno se reduzca al valor adecuado.

45 El documento US 2012/0125551 describe un pretratamiento de biomasa que usa amoniaco anhídrico en un recipiente estático. El amoniaco penetra a través de las partículas o trozos de biomasa en estado de vapor, mientras se mantiene el contenido total de humedad del sistema por debajo del 40% en peso basado en la masa total en el sistema. El documento WO 2006/110902 presenta un sistema que incluye un aparato para el tratamiento de biomasa que permite el tratamiento exitoso de biomasa a un peso seco alto de sólidos de biomasa en la mezcla de biomasa. El diseño del sistema proporciona una distribución extensa de un reaccionante extendiendo el reaccionante sobre la biomasa a medida que el reaccionante se introduce a través de una lanza de inyección, mientras que la biomasa se hace girar usando deflectores. El sistema del aparato proporciona asimilación extensiva del reaccionante en la biomasa usando deflectores para levantar y dejar caer la biomasa, así como medios de desgaste que caen sobre la biomasa, para mejorar el proceso de tratamiento. El documento WO 2013/092881 describe una etapa de prehidrólisis que implica exponer biomasa lignocelulósica pretratada insoluble en agua a condiciones de vacío, con y sin enzimas. Después de exponer la biomasa lignocelulósica pretratada insoluble en agua a condiciones de vacío, se realiza una hidrólisis

enzimática en el material pretratado. El resultado es un rendimiento aumentado de glucosa y a menudo xilosa después de la hidrólisis enzimática cuando se compara con una composición que no se ha expuesto a condiciones de vacío. El documento GB 806554 muestra un procedimiento para el tratamiento de materiales fibrosos en la preparación de celulosa o hemicelulosa, en el cual los materiales fibrosos se impregnán con un licor de digestión y, después de liberarse del exceso de licor, se calientan y se digieren en una atmósfera de vapor de agua, y en el cual los materiales fibrosos se someten a un vacío en el transcurso de su impregnación con licor de digestión. El documento US 3.278.367 presenta un método para fabricar pasta papelera que consiste en las etapas de precalentar virutas de madera en vapor de agua, someter dichas virutas de madera a vacío y someter después dichas virutas de madera a un licor de digestión a temperaturas elevadas por encima de la ambiente y a presión.

10 Breve sumario de la invención

El objetivo de esta invención es reducir o incluso superar los problemas relacionados con la técnica conocida.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método mejorado para extraer lignina de biomasa.

En particular, otro objetivo de la invención es proporcionar un método que minimice eficazmente la condensación de lignina no deseada, y opcionalmente también minimice las reacciones de hidrólisis y pelado de los carbohidratos de la biomasa.

El método típico según la presente invención para eliminar lignina de biomasa lignocelulósica, comprende:

- La alimentación de biomasa lignocelulósica y de una primera solución acuosa, que comprende únicamente agua o al menos un 95% en peso de agua y un disolvente orgánico, que es ácido acético, acetona, etanol o una mezcla cualquiera de los mismos, en un recipiente reactor, formando la biomasa lignocelulósica y la primera solución acuosa una mezcla de reacción,
- Reducir la presión en el recipiente reactor por debajo de 0,8 bares de presión absoluta, preferiblemente por debajo de 0,5 bares de presión absoluta, más preferiblemente por debajo de 0,2 bares de presión absoluta, para proporcionar un entorno privado de oxígeno, y a continuación
- Mantener la mezcla de reacción a una temperatura de extracción predeterminada de 70 - 250 °C, y
- Añadir al menos un producto químico de extracción, que comprende una base o un ácido, al recipiente de reacción cuando se alcanza la temperatura de extracción y extraer lignina de la biomasa a la fase líquida de la mezcla de reacción, mientras se mantiene el entorno privado oxígeno.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se basa en el hallazgo de que la presión reducida proporciona un ambiente privado de oxígeno y minimiza las reacciones de condensación no deseadas de la lignina. Cuando el ambiente privado de oxígeno ya está presente a temperaturas por debajo del punto de ebullición del agua, las reacciones de condensación no deseadas se reducen sorprendente e inesperadamente cuando la biomasa se calienta sucesivamente a y por encima de la temperatura de extracción. Después de la reducción de la presión, la mezcla de reacción, que comprende biomasa y una primera solución acuosa, se mantiene en un entorno en el cual la solubilidad de la lignina es mínima y se minimizan las reacciones no deseadas, tales como las reacciones de condensación oxidativa de la lignina, en la mezcla de reacción. La presente invención supera al menos algunos de los problemas de la técnica conocida con respecto a la condensación de lignina durante la prehidrólisis y deslignificación a través del uso de presión reducida y entorno privado de oxígeno. La disminución de las reacciones de condensación de la lignina aumenta tanto la cantidad como la calidad de la lignina extraída.

Opcionalmente, la presente innovación supera además los problemas de la técnica conocida con respecto a la hidrólisis de carbohidratos y las reacciones de pelado minimizando el tiempo que la fracción de fibras ricas en celulosa está en contacto con el licor de extracción de lignina. La presente innovación permite, por lo tanto, la separación de hasta el 99% de la lignina de la fracción de fibras que contiene celulosa con un rendimiento de celulosa igual o mejor en comparación con la técnica conocida y con una resistencia de la hoja comparable. Opcionalmente también se obtiene una separación de hasta el 99% de los carbohidratos, tales como las hemicelulosas.

En este contexto, la expresión "biomasa lignocelulósica" se entiende como material vegetal, que comprende fibras celulósicas, carbohidratos, tales como hemicelulosas, y lignina. Ejemplos de biomasa lignocelulósica adecuada se dan más adelante en esta solicitud.

En este contexto, la expresión "presión absoluta" se entiende como la presión por encima del vacío absoluto.

La mezcla de reacción se calienta a la temperatura de extracción predeterminada. La temperatura de extracción predeterminada puede estar en el intervalo de 110 - 250 °C, preferiblemente 120 - 200 °C, más preferiblemente 135 - 160 °C, incluso más preferiblemente 140 - 150 °C. Según una realización, la temperatura de extracción no excede de 250 °C, preferiblemente la temperatura de extracción no excede de 150 °C.

La primera solución acuosa puede comprender al menos 95% en peso de agua. La primera solución acuosa puede comprender un disolvente orgánico, tal como ácido acético, acetona, etanol o cualquier mezcla de los mismos. Según una realización preferible, la primera solución acuosa es únicamente agua, antes de la adición del al menos un producto químico de extracción.

- 5 El producto químico de extracción comprende una base o un ácido y está preferiblemente en forma de una disolución. El hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido magnésico, sulfuro sódico o cualquier mezcla de los mismos es adecuado para su uso como producto químico de extracción. Alternativamente, el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y sus mezclas son adecuados para su uso como el producto químico de extracción. El producto químico de extracción también puede ser un producto químico o una mezcla de productos químicos que son capaces de disolver la lignina, especialmente el producto químico de extracción puede ser un producto químico o una mezcla de productos químicos que se usan en procesos convencionales de fabricación de pasta papelera al sulfito y al sulfato.

El producto químico de extracción puede usarse, por ejemplo, en las siguientes dosis: 17 - 27% en peso de NaOH; 17 - 27% en peso de KOH; 25 - 37% en peso de Na₂S; 40-60% en peso de disolvente orgánico, tal como acetona o etanol; 10 u 80-90% en peso de ácido, tal como ácido fórmico o acético. Los porcentajes se calculan a partir del peso de biomasa seca en horno. Como se ve, la dosis del producto químico de extracción depende de qué producto químico de extracción se use. Un experto en la materia es capaz de encontrar la dosis óptima sin una experimentación extensa. El hidróxido sódico es el producto químico de extracción preferible.

20 Según una realización de la invención, el producto químico de extracción comprende una base y el pH durante la extracción de lignina es > 10, preferiblemente > 12, más preferiblemente > 13. Se ha observado que cuando la mezcla de reacción se somete a una solución acuosa en la cual la lignina es soluble, tal como agua que tiene un pH por encima de 13, es posible que más del 90% de la lignina de la biomasa se libere a la solución de la fracción de fibras de biomasa. El pH puede ajustarse usando cualquier producto químico adecuado, tal como bases fuertes o similares. Por ejemplo, se puede usar hidróxido de sodio (NaOH).

25 El al menos un producto químico de extracción se añade al recipiente reactor cuando se alcanza la temperatura de extracción. El producto químico de extracción puede añadirse como una única dosis o como una pluralidad de dosis sucesivas. Preferiblemente, el producto químico de extracción se añade como una dosis única, como una "inyección".

30 La lignina se extrae de la biomasa a la fase líquida de la mezcla de reacción, comprendiendo la fase líquida la primera solución acuosa y el al menos un producto químico de extracción. Durante la extracción, la lignina se enriquece en la fase líquida, que puede circular continuamente a través de la biomasa. La extracción de lignina puede continuar haciendo circular la fase líquida de la mezcla de reacción a través de la biomasa siempre que se alcance el contenido reducido de lignina deseado de la biomasa. Según una realización de la invención, el extracto rico en lignina de una extracción previa se usa como un producto químico de extracción para la extracción de la biomasa. La lignina en el extracto rico en lignina de la extracción previa puede funcionar por sí misma como un producto químico de extracción de la lignina todavía unida a la biomasa. Al mismo tiempo, se aumenta la consistencia del extracto rico en lignina, lo que hace que sean menores los costes de evaporación.

35 Según una realización de la invención, la biomasa se selecciona de biomasa que comprende materiales basados en madera y/o de materiales que no son de madera, tales como bambú, bagazo, paja de cáñamo, de trigo o de arroz. Los materiales basados en madera adecuados son, por ejemplo, virutas de árboles del género *Pinus*, tal como pino (*Pinus sylvestris*), del género *Betula*, tal como abedul (*Betula pendula*) o del género *Picea*, tal como abeto (*Picea abies*).

40 El tamaño de partícula de la biomasa o el tamaño de las virutas no es un parámetro esencial. Las partículas o virutas preferibles tienen un espesor inferior a 10 milímetros. De este modo, se puede lograr una eficiencia y/o velocidad mejoradas de la extracción de lignina sin pérdidas de rendimiento significativas. Es posible triturar o cortar las partículas o virutas de biomasa usando cualquier equipo adecuado, tal como un molino de martillos, un molino de púas o similares, donde la longitud e integridad de las fibras no se ven afectadas significativamente.

45 La cantidad de oxígeno en el recipiente reactor se reduce cuando la presión dentro del recipiente reactor se reduce antes del inicio de la extracción de lignina. La temperatura de la biomasa es de 0 - 90 °C, más típicamente de 15 - 70 °C, cuando se reduce la presión en el recipiente reactor. Preferiblemente, la cantidad de gas oxígeno se mantiene al mínimo durante toda la extracción de lignina. Esto significa que el recipiente reactor está cerrado y se evita, elimina o minimiza la fuga o acceso de aire al recipiente reactor. Para disminuir adicionalmente la cantidad de oxígeno en el recipiente de reactor pueden usarse captadores químicos de oxígeno adicionales, tal como se describe a continuación.

50 Durante la extracción de lignina, la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene en el nivel elevado como se ha descrito anteriormente y el entorno en el recipiente de reacción se mantiene presurizado, es decir, el entorno en el recipiente reactor está privado de oxígeno. La presión dentro del recipiente reactor durante la extracción de lignina puede ser de 5 - 8 bares de presión absoluta, más típicamente de 6 - 7 bares de presión absoluta.

55 El entorno en el recipiente reactor está privado de oxígeno. Esto significa que la cantidad de oxígeno en el recipiente reactor está preferiblemente por debajo de 0,01 kg de oxígeno/kg de solución acuosa en el recipiente, más preferiblemente por debajo de 0,005 kg de oxígeno/kg de solución acuosa en el recipiente, incluso más preferiblemente

por debajo de 0,0001 kg de oxígeno/kg de solución acuosa en el recipiente.

Según una realización de la invención, los carbohidratos, tales como las hemicelulosas, y posiblemente también otros carbohidratos, pueden separarse de la biomasa antes de la extracción de lignina usando un procedimiento comúnmente conocido como prehidrólisis. La separación de la hemicelulosa y los otros carbohidratos se realiza a presión reducida antes de añadir el producto químico de extracción al recipiente de reacción. En este caso, los carbohidratos, tales como las hemicelulosas, se eliminan de la biomasa antes de la extracción de la lignina. Esto hace posible producir un extracto de lignina con alta pureza, comprendiendo los sólidos secos del extracto 70 - 99% en peso de lignina. Se ha observado que también se minimizan las reacciones de pelado e hidrólisis no deseadas de los carbohidratos cuando se emplea una presión reducida. Los carbohidratos se separan preferiblemente de la biomasa, 5 antes de la extracción de lignina, extrayendo la mezcla de reacción con una segunda solución acuosa. El pH de la segunda solución acuosa puede ser de 3 - 10, preferiblemente de 4 - 9, más preferiblemente de 4 - 5, incluso más preferiblemente de 4,5 - 5. Se ha observado que más del 85% de los polisacáridos, tales como las hemicelulosas, 10 pueden disolverse en la segunda solución acuosa. La temperatura durante la separación de los carbohidratos puede estar en el intervalo de 140 - 160 °C, preferiblemente entre 145 °C y 155 °C. La extracción de lignina en la segunda solución acuosa durante la separación de los carbohidratos se minimiza preferiblemente manteniendo la temperatura < 155 °C.

Según una realización preferible de la presente invención, la segunda solución acuosa, que comprende carbohidratos separados de la biomasa, se descarga del recipiente de reacción cuando se obtiene el nivel de separación deseado de carbohidratos. La segunda solución acuosa puede separarse de la biomasa usando cualquier método y/o aparato adecuado, por ejemplo, mediante lavado, filtración, prensado, centrifugación. Los sólidos secos de la segunda solución acuosa descargada comprenden típicamente menos del 2% en peso de lignina. Después de que la segunda solución acuosa se separa de la biomasa y se descarga del recipiente del reactor, la biomasa con contenido reducido de carbohidratos se pone en contacto con la primera solución acuosa en el recipiente reactor, la presión se reduce opcionalmente si es necesario, y la temperatura se lleva a la temperatura de extracción y se añade el al menos un producto químico de extracción. De esta manera se obtiene un extracto de lignina con alta pureza.

Según una realización alternativa, la segunda solución acuosa se descarga del recipiente reactor y el producto químico de extracción se añade, por ejemplo, se pulveriza sobre la biomasa, sin una adición adicional de una primera solución acuosa. En este caso, la segunda solución acuosa funciona también como la primera solución acuosa.

La segunda solución acuosa comprende normalmente al menos el 75% de agua, preferiblemente al menos el 85% de agua, más preferiblemente al menos el 95% de agua. La segunda solución acuosa puede comprender un disolvente orgánico, tal como ácido acético, acetona, etanol o cualquier mezcla de los mismos, o un agente quelante. La segunda solución acuosa puede comprender también productos químicos para ajustar el pH, tales como bases, ácidos o similares. Por ejemplo, se puede usar hidróxido de sodio (NaOH). El pH de la segunda solución acuosa es, por ejemplo, 4,0 - 6,0, preferiblemente 4,5 - 5,0, más preferiblemente 4,6 - 4,7. Según una realización preferida, la segunda solución acuosa comprende únicamente agua.

Según una realización de la invención, la eliminación de oxígeno de la biomasa puede aumentarse mediante la adición de al menos un captador químico de oxígeno, tal como ácido ascórbico o cualquier otro captador adecuado de oxígeno que sea compatible con los productos químicos y las condiciones del proceso. El o los captadores químicos de oxígeno pueden añadirse en forma de solución a la primera solución acuosa y/o a la segunda solución acuosa o pueden disolverse en la primera solución acuosa y/o en la segunda solución acuosa. Alternativamente, pueden usarse captadores químicos de oxígeno en forma sólida, que sea insoluble en el procedimiento. En caso de que tanto la primera como la segunda solución acuosa comprendan un captador de oxígeno en forma de solución o en forma sólida, los captadores de oxígeno pueden ser iguales o diferentes entre sí.

En caso de que la separación de carbohidratos se realice antes de la extracción de lignina, la segunda solución acuosa se recoge y se desplaza con la primera solución acuosa antes de la extracción de la lignina de la biomasa.

El extracto rico en lignina se separa de la biomasa y se descarga del recipiente reactor. Según una realización, la lignina extraída, después de la separación de la biomasa, se usa para la producción de energía o combustible y/o como materia prima para productos químicos, tales como fibras de carbono, fenoles o bio-materiales compuestos.

La biomasa, que comprende fibras, se recupera del recipiente de reacción después de la separación del extracto rico en lignina. Según una realización, la biomasa, después de la extracción de lignina, se usa para la producción de papel, cartón o similares; para la producción de pasta papelera o nanocelulosa en disolución; para la producción de pelets o como materia prima para combustible; y/o para la producción de tableros de partículas de madera (madera prensada).

Según una realización de la presente invención, el método puede comprender al menos las siguientes etapas:

- La biomasa se alimenta a un recipiente reactor, tal como un digestor,
- La presión del recipiente reactor se reduce a una presión absoluta inferior a 0,5 bares, preferiblemente inferior a 0,2 bares,

- Se alimenta una segunda solución acuosa al reactor, en la cual la lignina de la segunda solución acuosa no es soluble y la solución tiene un valor de pH entre 4 y 9, preferiblemente entre 4,5 y 5,
 - La circulación de la segunda solución acuosa se inicia a través de la biomasa,
 - La temperatura en el recipiente del reactor se incrementa,
- 5 - Opcionalmente, la segunda solución acuosa rica en carbohidratos, tal como las hemicelulosas, se elimina y se reemplaza por solución limpia cuando la consistencia de la segunda solución acuosa no aumenta, es decir, permanece estable o disminuye, o cuando se alcanza la consistencia deseada,
- Se alimenta una primera solución acuosa al recipiente reactor,
 - Se ajusta la temperatura en el recipiente reactor,
- 10 - Se añade al menos un producto químico de extracción,
- Se hace circular la fase líquida hasta alcanzar el kappa (contenido en lignina) deseado de la biomasa,
 - El extracto rico en lignina se elimina con una solución limpia, tal como agua.

El método según la presente invención puede realizarse como un proceso discontinuo o como un proceso continuo.

Una ventaja de la presente invención es la posibilidad de acortar el tiempo que se necesita para la extracción de lignina de la biomasa. El tiempo de extracción típico es de 10 - 120 min, preferiblemente de 15 - 90 min, más preferiblemente de 15 - 60 min, a veces incluso de 15 - 30 min.

Sección experimental

Algunas realizaciones de la invención se describen en los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo comparativo 1

20 El objetivo del Ejemplo 1 es demostrar el efecto de la presión reducida sobre la extracción de lignina de virutas de abedul.

La disposición de reactor comprende un recipiente a presión de 7 L, una bomba de circulación, un calentador de aceite y una bomba de vacío.

25 Se realizaron tres experimentos, usando cada uno 978 g de virutas de abedul secadas en horno (o.d.). La cantidad total de agua dentro del reactor fue de 7110 mL y la carga de álcali (NaOH) fue de 30 g/L. Se midió la cantidad total de material liberado, la lignina residual en las virutas según la norma TAPPI T 222 om-02 y el álcali residual según la norma SCAN-N 33:94.

Experimento 1: se añadió el álcali al reactor, se calentó el reactor de 25 °C a 150 °C a una velocidad de 1,5 °C/min y se mantuvo a 150 °C durante 120 min.

30 Experimento 2: se redujo la presión dentro del reactor a una presión absoluta de 0,2 bares, se añadió el álcali al reactor, se liberó la presión de modo que el reactor esté a presión atmosférica, se calentó el reactor de 25 °C a 150 °C a una velocidad de 1,5 °C/min y se mantuvo a 150 °C durante 120 min.

35 Experimento 3: se redujo la presión dentro del reactor a una presión absoluta de 0,2 bares, mediante lo cual se obtuvo un entorno privado de oxígeno, se añadió el álcali al reactor, se comenzó el calentamiento con una presión absoluta de 0,2 bares, se calentó el reactor de 25 °C a 150 °C a una velocidad de 1,5°C/min y se mantuvo a 150 °C durante 120 min. El ambiente privado de oxígeno se mantuvo durante todo el experimento.

40 El porcentaje de biomasa liberada en el licor de cocción fue 56%, 54% y 48% para los experimentos 1, 2 y 3, respectivamente. El contenido de lignina residual de las virutas fue 17%, 14% y 5% para los experimentos 1, 2 y 3, respectivamente. El álcali residual (NaOH, g/L) fue 13,9, 15,0 y 18,3 para los experimentos 1, 2 y 3, respectivamente. Después del lavado y cribado, el rendimiento total fue 40%, 42% y 48% para los experimentos 1, 2 y 3, respectivamente.

45 Según los resultados, una presión reducida (experimento 2 en comparación con el experimento 1) da una deslignificación un poco mejor. Sin embargo, cuando la extracción de lignina se realizó a presión reducida, es decir, ambiente privado de oxígeno, la deslignificación fue superior con el menor consumo de álcali en estos experimentos. La deslignificación máxima se logró después de 90 minutos de extracción en todos los experimentos. Otros 30 minutos de tiempo de extracción no cambiaron la consistencia del extracto en el experimento 3 con un ambiente privado de oxígeno. Sin embargo, en los experimentos 1 y 2 la concentración de carbohidratos del extracto continuó aumentando, lo que indica reacciones de pelado de los carbohidratos.

Ejemplo 2

El objetivo del Ejemplo 2 fue investigar el efecto de la prehidrólisis sobre la calidad de la pasta papelera a la sosa.

Se usó la misma disposición de reactor que en el Ejemplo 1. La determinación de hemicelulosas y pectinas en fibras de madera y pasta papelera se realizó por metanólisis ácida y cromatografía de gases, como se describe en Nord Pulp Pap Res J11(4):216-219.

Se realizaron dos experimentos usando 970 g de virutas de abedul o.d. en ambos experimentos 1 y 2. Durante la deslignificación, la carga de álcali (NaOH) fue de 30 g/L.

Experimento 1: con oxígeno atmosférico presente, el reactor se llenó con agua corriente, se calentó el reactor de 25 °C a 150 °C a una velocidad de 1,5 °C/min, se mantuvo a 150 °C durante 90 min, la solución de prehidrólisis se desplazó con agua corriente, se bombaron 220 g de NaOH al reactor (como una solución al 10% p/p), se hizo circular la solución de extracción durante 90 minutos y se descargó el licor rico en lignina.

Experimento 2: la presión dentro del reactor se redujo a una presión absoluta de 0,2 bares, el reactor se llenó con agua corriente, se calentó el reactor de 25 °C a 150 °C a una velocidad de 1,5 °C/min, se mantuvo a 150 °C durante 90 min, la solución de prehidrólisis se desplazó mediante agua corriente, se bombaron 220 g de NaOH al reactor (como una solución al 10% p/p), se hizo circular la solución de extracción durante 90 minutos y se descargó el licor rico en lignina.

Para los experimentos 1 y 2, las soluciones de prehidrólisis contenían 13% y 19% de los sólidos secos totales de las virutas de abedul, respectivamente, y el contenido de hemicelulosas de las soluciones fue 90% y 96%, respectivamente. Los resultados demuestran claramente que una presión reducida, es decir, un entorno privado de oxígeno, permite una extracción de hemicelulosa mucho mejor y produce un extracto de pureza más alta que si estuviera presente oxígeno atmosférico. La composición de virutas de abedul en el experimento 2 se muestra en la Figura 1 en función del tiempo. La cantidad de hemicelulosa, lignina y celulosa en las virutas se mide como un porcentaje de madera seca de las virutas originales.

Para los experimentos 1 y 2, la solución de extracción alcalina contenía 39% y 36% de los sólidos secos totales de las virutas de abedul originales, respectivamente, y el contenido de hemicelulosa de los licores fue 28% y 14%, respectivamente.

Para los experimentos 1 y 2, el contenido de lignina residual fue del 10% y del 2,5%, respectivamente, y el contenido de hemicelulosa de las virutas finales del experimento 2 fue del 0,14%.

La pasta papelera del experimento 2 se refinó y se comparó con pasta papelera Kraft de abedul completamente blanqueada comercial refinada al mismo grado. El índice de desgarro de la pasta papelera del experimento 2 y la pasta papelera de referencia fue 7,1 y 5,7 Nm²/kg, respectivamente, y la resistencia a la tracción fue de 62 y 64 kNm/kg, respectivamente. Los resultados muestran claramente que la pasta papelera del experimento 2 proporciona una resistencia de la hoja comparable o mejor en comparación con la pasta papelera de referencia comercial, incluso aunque el contenido de hemicelulosa esté por debajo del 0,2%, mientras que la pasta papelera de referencia contiene 17% de hemicelulosa.

Ejemplo 3

El objetivo del Ejemplo 3 fue investigar el efecto de la prehidrólisis sobre la calidad de la pasta papelera a la sosa.

Se usó la misma disposición de reactor que en el Ejemplo 1. La determinación de hemicelulosas y pectinas en fibras de madera y pasta papelera se realizó por metanólisis ácida y cromatografía de gases, como se describe en Nord Pulp Pap Res J11(4):216-219.

El Ejemplo 3 se realizó usando en el experimento 970 g de virutas de pino de o.d. Durante la deslignificación, la carga alcalina (NaOH) fue de 50 g/L:

Ejemplo 3: la presión dentro del reactor se redujo a una presión absoluta de 0,2 bares, el reactor se llenó con agua corriente, se calentó el reactor de 25 °C a 150 °C a una velocidad de 1,5 °C/min, se mantuvo a 150 °C durante 90 min, la solución de prehidrólisis se desplazó con agua corriente, se bombaron 400 g de NaOH al reactor (como una solución al 10% p/p), la solución de extracción se hizo circular durante 90 minutos y se descargó el extracto rico en lignina.

En el Ejemplo 3, el contenido de lignina residual fue del 10% y el contenido de hemicelulosa de las virutas finales fue del 2,14%. El índice de desgarro de la pasta papelera del Ejemplo 3 fue SR 41, 13,2 Nm²/kg respectivamente y la resistencia a la tracción fue de 65 kNm/kg.

Ejemplo 4

El objetivo del Ejemplo 4 fue investigar el efecto de la prehidrólisis sobre la calidad de la pasta papelera a la sosa.

Se usó la misma disposición de reactor que en el Ejemplo 1. La determinación de hemicelulosas y pectinas en fibras de madera y pasta papelera se realizó por metanólisis ácida y cromatografía de gases, como se describe en Nord Pulp Pap Res J11(4):216-219.

5 El Ejemplo 4 se realizó usando 1000 g de virutas de abeto o.d. Durante la deslignificación, la carga alcalina (NaOH) fue de 50 g/L:

Ejemplo 4: la presión dentro del reactor se reduce a una presión absoluta de 0,2 bares, el reactor se llenó con agua corriente, se calentó el reactor de 25 °C a 150 °C a una velocidad de 1,5 °C/min, se mantuvo a 150 °C durante 90 min, la solución de prehidrólisis se desplazó con agua corriente, se bombearon 400 g de NaOH al reactor (como una solución al 10% p/p), se hizo circular la solución de extracción durante 90 minutos y se descargó el extracto rico en lignina.

10 En el Ejemplo 4, el contenido de lignina residual fue del 6% y el contenido de hemicelulosa de las virutas finales fue del 1,9%. El índice de desgarro de la pasta papelera del Ejemplo 4 fue SR 40, 12,2 Nm²/kg respectivamente y la resistencia a la tracción fue de 55 kNm/kg.

Ejemplo 5

El objetivo del Ejemplo 5 fue investigar el efecto de la prehidrólisis sobre la calidad de la pasta papelera a la sosa.

15 Se usó la misma disposición de reactor que en el Ejemplo 1. La determinación de hemicelulosas y pectinas en fibras de madera y pasta papelera se realizó por metanólisis ácida y cromatografía de gases, como se describe en Nord Pulp Pap Res J11(4):216-219.

El Ejemplo 5 se realizó usando 745 g de bagazo o.d. Durante la deslignificación, la carga de álcali (NaOH) fue de 30 g/L.

20 Ejemplo 5: la presión dentro del reactor se redujo a una presión absoluta de 0,2 bares, el reactor se llenó con agua corriente, se calentó el reactor de 25 °C a 150 °C a una velocidad de 1,5 °C/min, se mantuvo a 150 °C durante 90 min, la solución de prehidrólisis se desplazó con agua corriente, se bombearon 220 g de NaOH al reactor (como una solución al 10% p/p), se hizo circular la solución de extracción durante 90 minutos y se descargó el extracto rico en lignina.

25 Los resultados del Ejemplo 5 demuestran claramente que un entorno privado de oxígeno permite una buena extracción de hemicelulosa. Para el Ejemplo 5, el contenido de lignina residual fue del 4% y el contenido de hemicelulosa de la pasta papelera final fue del 1,1%. No se realizó ningún índice de tracción o desgarro.

REIVINDICACIONES

1. Método de separación de lignina de la biomasa lignocelulósica, método que comprende:

- Alimentar la biomasa lignocelulósica y de una primera solución acuosa, que comprende únicamente agua o al menos un 95% en peso de agua y un disolvente orgánico, que es ácido acético, acetona, etanol o cualquier mezcla de los mismos, a un recipiente reactor, formando la biomasa lignocelulósica y la primera solución acuosa una mezcla de reacción,
- Reducir la presión en el recipiente reactor por debajo de 0,8 bares de presión absoluta, preferiblemente 0,5 bares de presión absoluta, más preferiblemente por debajo de 0,2 bares de presión absoluta, para proporcionar un entorno privado de oxígeno, y después
- 10 - Calentar la mezcla de reacción a una temperatura de extracción predeterminada de 70 - 250 °C, y
- Añadir al menos un producto químico de extracción, que comprende una base o un ácido, al recipiente de reacción cuando se alcanza la temperatura de extracción, y extraer lignina de la biomasa a la fase líquida de la mezcla de reacción, mientras se mantiene el entorno privado de oxígeno.

15 **2.** Método según la reivindicación 1, caracterizado por añadir el al menos un producto químico de extracción como una dosis única cuando se alcanza la temperatura de extracción predeterminada.

3. Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el producto químico de extracción comprende una base, que es hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, sulfuro de sodio, un ácido, que es ácido fórmico, ácido acético, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

20 **4.** Método según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque el producto químico de extracción comprende una base y el pH durante la extracción de lignina es > 10, preferiblemente > 12, más preferiblemente > 13.

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-4, caracterizado por utilizar como producto químico de extracción un extracto rico en lignina de una extracción previa.

25 **6.** Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 anteriores, caracterizado porque la temperatura de extracción predeterminada está en el intervalo de 110 - 250 °C, preferiblemente 120 - 200 °C, más preferiblemente 135 - 160 °C, incluso más preferiblemente 140 - 150 °C.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-6 anteriores, caracterizado porque la presión dentro del recipiente reactor durante la extracción de lignina es 5 - 8 bares de presión absoluta, más típicamente 6 - 7 bares de presión absoluta.

30 **8.** Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por separar los carbohidratos de la mezcla de reacción, antes de la extracción de lignina, extrayendo la mezcla de reacción con una segunda solución acuosa.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el pH de la segunda solución acuosa es 3 - 10, preferiblemente 4 - 9, más preferiblemente 4 - 5, incluso más preferiblemente 4,5 - 5.

10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizado por añadir ácido ascórbico a la primera solución acuosa y/o a la segunda solución acuosa.

35 **11.** Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado por continuar la extracción de lignina haciendo circular la fase líquida de la mezcla de reacción a través de la biomasa mientras se alcanza el contenido reducido de lignina deseado de la biomasa.

12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado por utilizar la biomasa, después de la extracción de lignina,

- Para la producción de papel, cartón o similares;
- Para la producción de pasta papelera o nanocelulosa en disolución;
- Para la producción de pelets o como materia prima para combustible; y/o
- Para la producción de tableros de partículas de madera (madera prensada).

40 **13.** Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado por utilizar la lignina extraída, después de la separación de la mezcla de reacción, para la producción de energía o combustible y/o como materia prima para productos químicos, tales como fibras de carbono, fenoles o bio-materiales compuestos.

14. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-13 anteriores, caracterizado porque la biomasa se selecciona de biomasa que comprende materiales basados en madera, tales como los géneros *Pinus*, *Betula* o *Picea*, y/o de materiales no basados en madera, tales como bambú, bagazo, paja de cáñamo, de trigo o de arroz.

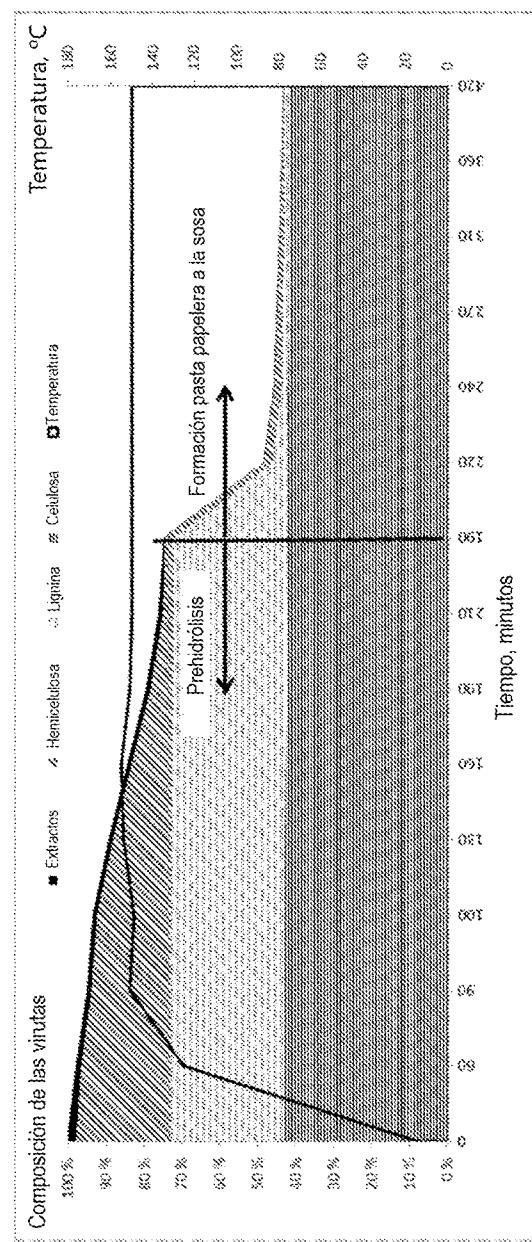


Fig. 1