

INTERNATIONAL SYMPOSIUM

Print: ISSN 2344 - 4118
CD-ROM: ISSN 2344 - 4126
ISSN-L 2344 - 4118

ISB-INMA TEH

**AGRICULTURAL AND MECHANICAL
ENGINEERING**

**Bucharest
29-31 October 2015**

HYDROLYSIS AND SEPARATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS IN A SULPHITE PROCESS TO VALORISE THE MAIN FRACTIONS WITHIN THE BIOREFINERY CONCEPT

HIDRÓLISIS Y SEPARACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA EN UN PROCESO AL SULFITO CON EL OBJETO DE VALORIZAR LAS PRINCIPALES FRACCIONES DENTRO DEL CONCEPTO DE BIO-REFINERÍA

Associate Prof. Ph.D. Eng. Coz A.¹, Ph.D. Student Eng. Llano T.¹, Ph.D. Student Eng. Rueda C.¹,
Ph.D. Eng. Quijorna N.¹, Associate Prof. Ph.D. Eng. Maican E.²

¹Universidad de Cantabria, Green Engineering and Resources Research Group / Spain

²Politehnica University of Bucharest, Faculty of Biotechnical Systems Engineering / Romania

Phone: +34 942201359; E-mail: coza@unican.es

Abstract: Physico-chemical and biological processes can be used to transform different pulp and paper industries through integrated forest biorefineries in order to valorise all of the main fractions of the lignocellulosic biomass (cellulose, hemicellulose and lignin). In this work, hydrolysis and fractionation processes have been studied in a sulphite pulp mill to obtain not only dissolving pulp from the cellulose but also lignosulphonates from the lignin and fermentation products from the hemicellulose. Delignification and hydrolysis experiments have been carried out at laboratory scale in order to increase the valorisation opportunities and trying to decrease the inhibitors in the final by-product. In addition, detoxification or separation treatments have been developed in order to separate the lignosulphonates and other inhibitors from the sugar substrate.

k

Keywords: biorefinery, sulphite pulping, hydrolysis, lignosulphonates, sugars, detoxification.

INTRODUCTION

Biorefinery is the sustainable processing of biomass into a spectrum of marketable products (food, feed, materials, and chemicals) and energy (fuels, power, heat) via biochemical, thermo-chemical, chemical or mechanical processes [14]. In this sense, lignocellulosic biomass, consisting of three major fractions: cellulose (35-50% dry weight), hemicelluloses (20-35%) and lignin (10-25%) [4], shows a high interest in biorefinery and several related industries as pulp and paper mills can be transformed into forest biorefineries [11].

Among the pulping processes, the acid sulphite process is based on the extraction of cellulose by the attack under acidic conditions (pH of 1.35 ± 0.15) in the presence of excess free SO_2 [14]. The main advantages of this process are (i) the production of a high-purity cellulose (dissolving pulp) for not only textile fibre production but also for high value-added films, plastics and coatings among others [14], and (ii) the possibility to obtain a high separation of all of the main components, cellulose, hemicellulose and lignin [7]. In addition, lignosulphonates are formed during the process, showing several applications as plasticizers and additives in construction.

During the first step of the process, due to the

Resumen: Diferentes procesos físico-químico y biológicos se pueden utilizar para transformar la industria de la pasta y celulosa en bio-refinerías forestales integradas, con el objetivo de valorizar las principales fracciones de la biomasa lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina). En este trabajo se han utilizado diferentes procesos de hidrólisis y fraccionamiento en una industria de pasta celulósica con el fin de obtener no solo la pasta dissolving sino también lignosulfonatos procedentes de la lignina y productos de fermentación de la hemicelulosa. Se han llevado a cabo diferentes experimentos de hidrólisis y deslignificación a escala laboratorio para aumentar las oportunidades de valorización y tratando de disminuir la producción de inhibidores en los sub-productos. Además, se han desarrollado diferentes procesos de detoxificación o separación con el objeto de separar los lignosulfonatos y otros inhibidores del sustrato de azúcar.

Palabras claves: bio-refinería, pasteado al sulfito, hidrólisis, lignosulfonatos, azúcares, detoxificación.

INTRODUCCIÓN

Bio-refinería se conoce como la transformación sostenible de biomasa en un espectro de productos comerciales (alimentos, materiales y productos químicos) y energía (combustibles, electricidad, calor) por medio de procesos mecánicos, químicos, termo-químicos y bio-químicos [14]. En este sentido, la biomasa lignocelulósica que consiste en tres principales fracciones: celulosa (35-50% en masa seca), hemicelulosa (20-35%) y lignina (10-25%) [4], muestra un elevado interés en bio-refinería y muchas industrias como las del sector de pasta y celulosa, pueden ser transformadas en las llamadas bio-refinerías forestales [11].

Entre los procesos de pasteado, el proceso al sulfito ácido está basado en la extracción de celulosa en condiciones ácidas (pH de $1,35 \pm 0,15$) en presencia de SO_2 libre en exceso [14]. Las principales ventajas de este proceso son (i) la producción de una celulosa de alta pureza (dissolving) que puede utilizarse para la producción de fibras textiles así como para plásticos, films y revestimientos entre otros [14], y (ii) la posibilidad de obtener una gran separación de los principales componentes, celulosa, hemicelulosa y lignina [7]. Además, durante el proceso se forman lignosulfonatos, mostrando diversas aplicaciones como plastificantes y aditivos en construcción.

Durante la primera etapa del proceso, debido a la

heterogeneous nature of the lignocellulosic biomass, in addition to sugars, other decomposition products can be obtained and they can act as inhibitors in the fermentation process. Therefore, detoxification processes should be added to the process to valorise all of the fractions and to decrease the quantity of inhibitors [4].

In this work, a sulphite pulp mill is studied in order to be transformed into a forest biorefinery. Delignification, hydrolysis and detoxification processes have been developed in order to separate the three main fractions: lignosulphonates from the lignin, dissolving pulp from the cellulose and sugars from the hemicellulose.

MATERIALS AND METHODS

Industrial samples from a sulphite pulp mill in the north of Spain (Torrelavega) have been used. Free, total and combined SO_2 were determined according to the titration method Tappi T604 with iodine and sodium hydroxide. Sugar content (glucose, xylose, arabinose, rhamnose and galactose), acids (acetic, levulinic and formic) and other decomposition products (furfural and hydroxymethyl furfural) were measured by a Shimadzu Prominence HPLC with SHODEX SH1011 and CHO-782 columns and Refraction Index detector according to Llano et al. [7] method using 0.5 mL/min of 0.005M H_2SO_4 as a mobile phase, 60°C in the oven and 198 psi of column pressure. Metals Mg^{+2} and Ca^{+2} were analysed by flame atomic absorption spectrometer; and UV-Vis spectrophotometer was used for low molecular phenolics and lignosulphonates. All samples were analysed in triplicate.

Hydrolysis and delignification experiments were carried out in 1-liter digesters. Overliming experiments with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or NH_4OH were conducted in 250 mL erlenmeyer flasks at different pHs, times and temperatures. Granular activated carbon and powdered black carbon were used in the adsorption treatments. On the other hand, Dowex 50WX2 cation exchange resin in H^+ form and Amberlite IRA-96 anion exchange resin in OH^- form were used according to Fernandes et al. [11]. Experiments were carried out at batch mode in a rotary shaker at 60 rpm, room temperature at different settling times.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the chemical characterisation of the spent liquor obtained in the factory as a first step to study the possibilities to be transformed in a forest biorefinery [13]. The liquor is composed mainly of lignosulphonates (~60%) and sugars (~35%). Based on the obtained chemical composition of the spent liquor, a literature search was carried out to establish the possible valorisation options. According to the studied references, the detoxification methods and the current processes, the main valorisation options for the spent liquor are the production of lignosulphonates, xylitol, ethanol, polyhydroxybutyrate, polybutylene-succinate, furfural and/or hydrogen. In addition, other minority alternatives can be acetic acid, methanol and vanillin [13].

naturaleza heterogénea de la biomasa lignocelulósica, además de azúcares, se forman otros productos de descomposición que pueden actuar como inhibidores en el proceso de fermentación. Por lo tanto, con el objeto de valorizar las principales fracciones, se deben añadir diferentes procesos de detoxificación para disminuir la cantidad de inhibidores [4].

En este trabajo se ha estudiado la transformación de una empresa de celulosa al sulfito en una bio-refinería forestal. Para ello, se han estudiado diferentes procesos de detoxificación, hidrólisis y deslignificación, con el objetivo de separar las tres fracciones principales: lignosulfonatos de la lignina, pasta dissolving de la celulosa y azúcares de la hemicelulosa.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras industriales se han obtenido de una empresa de celulosa en el norte de España (Torrelavega). SO_2 total, libre y combinado se ha determinado a través del método Tappi T604 de titración con hidróxido sódico y yodo. El contenido en azúcares (glucosa, xilosa, arabinosa, ramnosa y galactosa), ácidos (acético, levulínico y fórmico) y otros productos de descomposición (furfural e hidroximetilfurfural) fueron analizados mediante HPLC Shimadzu Prominence utilizando columnas SHODEX SH1011 y CHO-782 y con detector de índice de refracción, de acuerdo al procedimiento de Llano et al. [7], utilizando 0.005M H_2SO_4 a 0.5 mL/min como fase móvil, 60°C de temperatura y 198 psi de presión en la columna. Los metales Mg^{+2} y Ca^{+2} fueron analizados por absorción atómica y los lignosulfonatos y compuestos fenólicos de bajo peso molecular mediante espectrofotometría UV-Visible. Todas las muestras fueron analizadas por triplicado.

Los experimentos de hidrólisis y deslignificación fueron llevados a cabo en digestores de 1 litro. En el caso de los experimentos de overliming con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o NH_4OH , se utilizaron frascos Erlenmeyer de 250 mL a diferentes pHs, tiempos y temperaturas. Los tratamientos de adsorción fueron realizados con carbón activo granular y negro de humo. Por otro lado, como resinas de intercambio se utilizaron Dowex 50WX2 para el intercambio catiónico en forma de H^+ y Amberlite IRA-96 para el intercambio aniónico en forma OH^- , basándose en los resultados de Fernandes et al. [11]. Todos los experimentos fueron realizados en modo batch en un equipo de rotación de laboratorio a 60 rpm, temperatura ambiente y a diferentes tiempos de mezclado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la caracterización química del licor gastado obtenido en la fábrica, como primer paso para el estudio de las posibilidades de ser transformado en una bio-refinería forestal [13]. El licor está compuesto principalmente por lignosulfonatos (~60%) y azúcares (~35%). Posteriormente se llevó a cabo un estudio bibliográfico para establecer las posibles vías de valorización basadas en esta composición química. De acuerdo a las referencias estudiadas, las principales opciones de valorización del licor gastado son la producción de lignosulfonatos, xylitol, etanol, polihidroxibutiratos, polibutileno-succinatos, furfural y/o hidrógeno. Además, otras alternativas minoritarias pueden ser el ácido acético, metanol y vainillina [13].

In order to optimise the valorisation options of the factory, the second step was the study of the delignification process, maximising the quantity of sugars and lignosulphonates and minimising the inhibitors in the spent liquor. A set of digestion experiments were carried out at laboratory scale in 1-liter digesters. Different process variables were modified with this purpose: total SO₂ content of fresh liquor, fresh liquor-to-wood ratio, heating rate and maximum temperature. Heating rate affects the depolymerisation grade and the sugars content in spent sulphite liquors, whereas total SO₂ and maximum temperature affect the delignification grade and consequently the lignosulphonates of the liquor.

Con el objetivo de optimizar las opciones de valorización de la fábrica, el Segundo paso fue el estudio del proceso de deslignificación, maximizando la cantidad de azúcares y lignosulfonatos y minimizando los inhibidores del licor gastado. Para ello, se llevaron a cabo diferentes experimentos de digestión a escala de laboratorio en reactores de 1 litro. Las variables que fueron modificadas en el proceso son: el contenido en SO₂ del licor fresco, la relación licor-madera, la curva de calentamiento y la temperatura máxima. La curva de calentamiento afecta al grado de despolimerización y el contenido de azúcares del licor, mientras que la máxima temperatura y el SO₂ afectan el grado de deslignificación y, por tanto, la cantidad de lignosulfonatos en el licor.

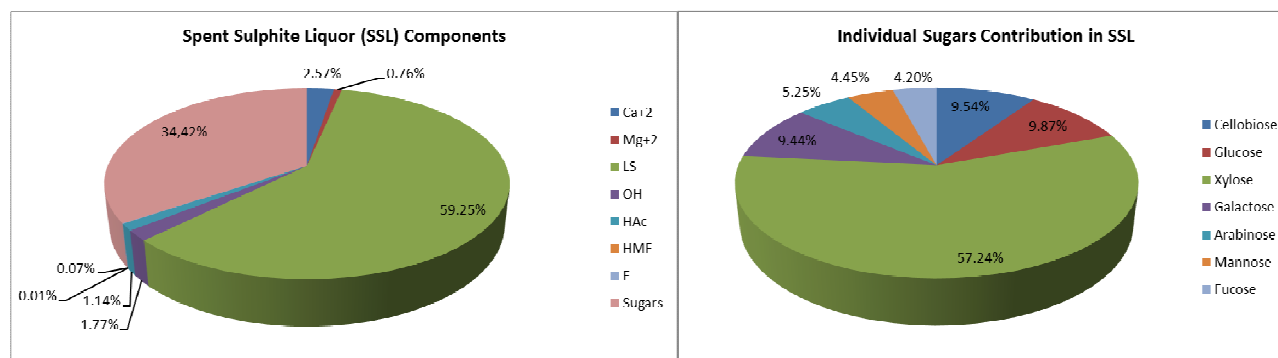


Fig. 1 – Characterisation of the spent sulphite liquor (% w/w). LS (lignosulphonates), OH (phenolics), HAc (acetic acid), HMF (Hydroxymethylfurfural), F (furfural).

The best results were obtained at 150°C and 20-1 liquor-to-wood ratio, low heating rates and using a total SO₂ content of 6.20% [7, 10]. Once the main variables were optimised, a model of the digestion process was carried out. Maximum release of sugar and the time necessary to obtain it are shown in table 1 with and without pulp with desired quality results. If the digestion process is carried out without obtaining pulp, the maximum release are 49.41% at 130°C, 37.11% at 140°C and 32.62% at 150°C; however, the necessary time for each temperature decrease a lot among them, from 2920 minutes to 770 minutes. On the other hand, to optimise the industrial process it is necessary to use conditions, which do not degrade the pulp and obtain the maximum sugar content in the spent liquor. Therefore, if 150°C is used as temperature of work, the maximum conversion in total sugar found in the spent liquor would be 19.22%. If the temperature of work is 140°C the release would be 17.30% and finally for 130°C would be 21.08% [13].

Los mejores resultados fueron a 150°C y con una relación licor-madera de 20-1, bajas curvas de calentamiento y utilizando una cantidad de SO₂ inicial de 6,20 % [7, 10]. Una vez que las variables fueron optimizadas, se llevó a cabo el modelado del proceso de digestión. Los resultados de la cantidad de azúcares y el tiempo necesario se muestran en la tabla 1, con y sin obtención de pasta celulosa dissolving de calidad adecuada. Si el proceso de digestión se lleva a cabo sin la obtención de esta pasta, se aumenta hasta un 49,41% a 130°C, 37,11% a 140°C y hasta un 32,62% a 150°C la cantidad de azúcares: sin embargo, el tiempo de proceso necesario para cada temperatura disminuye enormemente entre ellos, desde 2920 minutos hasta 770 minutos. Por otro lado, para optimizar el proceso industrial es necesario utilizar condiciones en las que no se degrade la pasta obtenida y generando la mayor cantidad de azúcares. Por tanto, si se usa 150°C como temperatura de trabajo, la máxima conversión fue del 19,22%. Si la temperatura es de 140°C sería de 17,30% y finalmente para 130°C podría ser de un 21,08% [13].

Table 1

T (°C)	SUGAR RELEASE (%)	
	With pulp	Without pulp
150	19.22 (200min)	32.62 (770min)
140	17.30 (300min)	37.11 (1410min)
130	21.08 (600min)	49.41 (2920min)

Once the digestion process was optimise, the third step was the study of a possible external hydrolysis of

Una vez que el proceso de digestión fue optimizado, el tercer paso fue el estudio de un posible proceso de

the liquor in order to increase the quantity of monomers from the hemicellulose content. In this case, a factorial design of a total of 24 experiments and 3 central points was carried out. Total sugar was calculated as the sum of glucose, xylose, arabinose, mannose and galactose. Inhibitors were weak acids and furfurals [7]. A multiple regression analysis was carried out to obtain the relation among all the variables. The obtained equations were the following: (i) Sugars (g/L)= $26.5+0.017\cdot A-13.5\cdot B-0.0053\cdot C-0.0029\cdot D$; (ii) Inhibitors (g/L)= $8.4+0.036\cdot A-4.41\cdot B+0.0057\cdot C-0.0006\cdot D$; (iii) LS (g/L)= $96.8-0.0292\cdot A-74.2\cdot B+0.327\cdot C-0.024\cdot D$, where A is temperature, B is liquid-to-wood ratio, C is the concentration of SO₂ and D time. The regression coefficients were R²= 92.50%, 90.79% and 84.04%, respectively [7].

Finally, the last step of this work was to study different detoxification options in order to separate both lignosulphonates and sugars and to give a lower concentration of inhibitors in the sugar substrate. Overliming, ionic exchange resins and adsorption methods were used. Figure 2 shows a comparison among all of the processes. Regarding the total inhibitor removal, most promising techniques are anionic resins at 1.5 mL/g whereas the best selectivity and therefore sugars-to-inhibitors ratio were found using overliming or anionic resin at 6 mL/g. Separation by ionic resins was proposed as the best solution, using a maximum of 6 cycles of regeneration. However, depending on the fermentation process, overliming and/or adsorption techniques can be used [8]. In this sense, an economic evaluation of the processes was performed following standard methods described by Peters et al. [9] and Turton et al. [15]. Table 2 shows the obtained results. The overliming does not appear in the table because its capital investment is low compared to the rest of techniques. It requires a tank which promotes the homogenisation of the Ca(OH)₂ and the liquor. According to the Fixed Capital Invested (FCI) results, resins are the best alternative; however, the Manufacturing Costs (COM) are higher when resins are used than adsorption.

hidrólisis externa del licor con el objetivo de aumentar la cantidad de monómeros del contenido de hemicelulosa. En este caso, se realizó un análisis factorial de 24 experimentos y 3 puntos centrales. El contenido de azúcar fue calculado como la suma de glucosa, xilosa, arabinosa, manosa y galactosa y como inhibidores ácidos débiles y furfuralos [7]. Para obtener la relación entre las variables, se realizó un análisis de regresión múltiple. Las ecuaciones obtenidas fueron las siguientes: (i) Azúcares (g/L)= $26.5+0.017\cdot A-13.5\cdot B-0.0053\cdot C-0.0029\cdot D$; (ii) Inhibidores (g/L)= $8.4+0.036\cdot A-4.41\cdot B+0.0057\cdot C-0.0006\cdot D$; (iii) LS (g/L)= $96.8-0.0292\cdot A-74.2\cdot B+0.327\cdot C-0.024\cdot D$, donde A es la temperatura, B es la relación líquido-madera, C es la concentración de SO₂ y D el tiempo. Los coeficientes de regresión fueron R²= 92.50%, 90.79% y 84.04%, respectivamente [7].

Finalmente, la última etapa del trabajo fue el estudio de diferentes opciones de detoxificación para separar los lignosulfonatos de los azúcares y disminuir la cantidad de inhibidores en el sustrato de azúcares. Para ello se utilizaron los procesos de overliming, resinas de intercambio iónico y adsorción. La Figura 2 muestra una comparación de todos los procesos. Teniendo en cuenta la eliminación total de inhibidores, las técnicas más prometedoras son las resinas de intercambio aniónico a 1,5 mL/g mientras que la mayor selectividad y por tanto, la mejor relación azúcares-inhibidores se obtienen utilizando overliming o también resinas de intercambio aniónico pero a 6 mL/g. La separación con resinas fue propuesta como mejor alternativa, utilizando un máximo de 6 ciclos de regeneración de la resina. Sin embargo, dependiendo del proceso de fermentación, overliming o adsorción pueden ser también buenas alternativas [8]. En este caso, se llevó a cabo la evaluación económica de acuerdo a los métodos descritos por Peters et al. [9] y Turton et al. [15]. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos. El proceso de overliming no aparece en los costes fijos porque su coste es mucho menor que el resto, requiriendo únicamente un tanque de homogeneización del licor y el Ca(OH)₂. De acuerdo a los costes fijos (FCI), las resinas son la mejor alternativa; sin embargo, sus costes de operación (COM) son mayores que en adsorción.

Table 2

Economical results of the detoxification/separation processes

Detoxification/Separation process	FCI (M€)	COM (M€/year)
Anionic Resins	1.08	5.48
Black Carbon	2.06	2.35
Activated Charcoal	1.55	2.24
Overliming	--	0.11

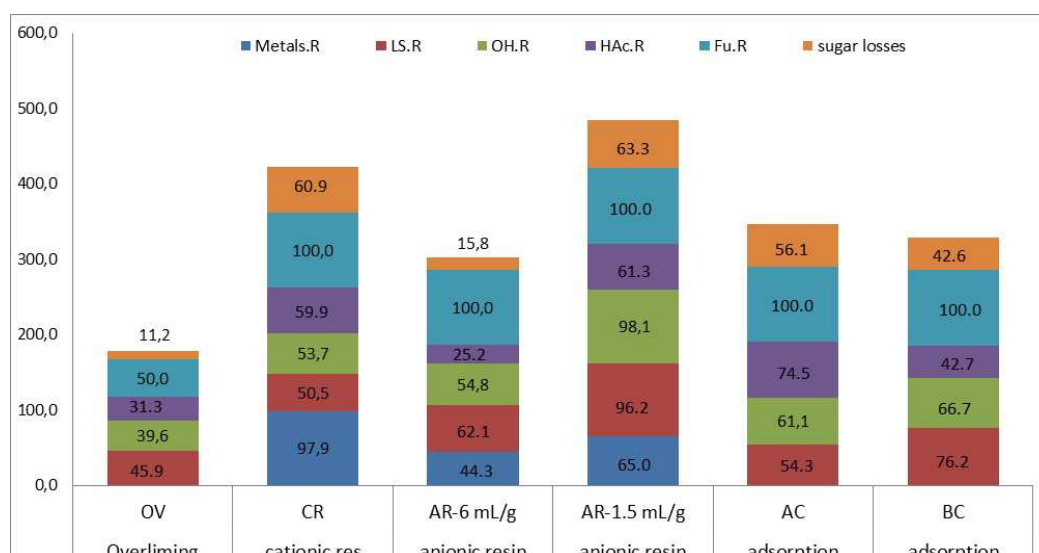


Fig. 4 – Results of detoxification/separation processes
OV (overliming), CR (cationic resin), AR (anionic resin), AC (activated carbon), BC (black carbon)

CONCLUSIONS

In this work, an acid sulphite pulping process has been studied in order to be integrated in a forest biorefinery, obtaining dissolving pulp from the cellulose, lignosulphonates from the lignin and sugars from the hemicellulose. Delignification and hydrolysis experiments have been optimised increasing the valorisation options and decreasing the inhibitors in the liquor. On the other hand, ionic exchange resins are proposed as the best solution to detoxify the sugar substrate and to separate the lignosulphonates; however, an optimisation of the manufacturing costs is recommended in this case.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support for this research by the KBBE-2012-6-311935 research project under the European Union Seventh Framework Programme. www.bright-project.eu.

REFERENCES

- [1]. Bryce J. R. G. (1990) - *Producción de Pulpa al Sulfito (English: Production of Sulfite Pulp)*. In: Casey JP, editors. *Pulpa y Papel: Química y Tecnología Química (English: Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology)*, México: Limusa, p. 358-455
- [2]. Chandel A.K., da Silva S.S., Singh O.V. (2013) - *Detoxification of Lignocellulose Hydrolysates: Biochemical and Metabolic Engineering Toward White Biotechnology*, *Bioenerg. Res.*, 6, p. 388–401.
- [3]. Fernandes D.L.A., Silva C.M., Xavier A.M.R.B., Evtuguin D.V. (2012) - *Fractionation of sulfite spent liquor for biochemical processing using ion exchange resins*, *J. Biotechnol.*, 162, p. 415-421.
- [4]. Huang H.-J., Ramaswamy Sh., Tschirner U.W., Ramarao B.V. (2008) - *A review of separation technologies in current and future biorefineries*, *Separation and Purification Technology*, 62, p. 1–21.
- [5]. IEA (International Energy Agency) (2008) - *Bioenergy Task 42 on Biorefineries*. Minutes of the third Task meeting, Copenhagen, Denmark, 25 and 26 March (2008), Available: <http://www.iea-bioenergy.task42->

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado un proceso al sulfito ácido con el objetivo de ser integrado en una biorefinería forestal, obteniendo pasta dissolving procedente de la celulosa, lignosulfonatos de la lignina y azúcares de la hemicelulosa. Se han optimizado los procesos de hidrólisis y deslignificación, incrementando las opciones de valorización y disminuyendo los inhibidores en el licor residual. Por otro lado, se propone el uso de resinas de intercambio iónico como mejor opción para la detoxificación del sustrato de azúcares y separación de los lignosulfonatos; sin embargo, se recomienda una optimización de los costes de proceso en este caso.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer la ayuda de este trabajo al proyecto Europeo KBBE-2012-6-311935 bajo el séptimo programa marco de la Unión Europea. www.bright-project.eu.

REFERENCIAS

- [1]. Bryce J. R. G. (1990) - *Producción de Pulpa al Sulfito (English: Production of Sulfite Pulp)*. In: Casey JP, editors. *Pulpa y Papel: Química y Tecnología Química (English: Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology)*, México: Limusa, p. 358-455
- [2]. Chandel A.K., da Silva S.S., Singh O.V. (2013) - *Detoxification of Lignocellulose Hydrolysates: Biochemical and Metabolic Engineering Toward White Biotechnology*, *Bioenerg. Res.*, 6, p. 388–401.
- [3]. Fernandes D.L.A., Silva C.M., Xavier A.M.R.B., Evtuguin D.V. (2012) - *Fractionation of sulfite spent liquor for biochemical processing using ion exchange resins*, *J. Biotechnol.*, 162, p. 415-421.
- [4]. Huang H.-J., Ramaswamy Sh., Tschirner U.W., Ramarao B.V. (2008) - *A review of separation technologies in current and future biorefineries*, *Separation and Purification Technology*, 62, p. 1–21.
- [5]. IEA (International Energy Agency) (2008) - *Bioenergy Task 42 on Biorefineries*. Minutes of the third Task meeting, Copenhagen, Denmark, 25 and 26 March (2008), Available: <http://www.iea-bioenergy.task42->

biorefineries.com.

[6]. Llano T., Quijorna N., Portilla A.I., Andrés A., Coz A. (2013) - *Analysis of sugars, intermediates and inhibitors in sulphite pulping by HPLC/RID*, XXII TECNICELPA - International Forest, Pulp and Paper Conference, Tomar, Portugal.

[7]. Llano T., Rueda C., Quijorna N., Blanco A., Coz A. (2012) - *Study of the delignification of hardwood chips in a pulping process for sugar production*, Journal of Biotechnology, 162, 4, p. 422-429.

[8]. Llano T., Ulloa L., Quijorna N., Coz A. (2015) - *Fractionation of a lignocellulosic residue towards its valorisation into biopolymers and construction additives*, 9th International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials, WASCON 2015-Resource Efficiency in Construction, Santander.

[9]. Peters M.S., Timmerhaus K.D., West R.E. (2011) - *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5th Ed. McGrawHill, New York.

[10]. Quijorna N., Llano T., Fernández-Rodríguez J., Rueda C., Blanco A., Coz A. (2013) - *Production of sugar substrate and lignosulphonates in a pulping process for bioproducts: study of the main operation digestion variables*, EPNOE 2013 "Polysaccharides and polysaccharide-derived products, from basic science to applications", Nize, France.

[11]. Rafione T., Marinova M., Montastruc L., Domenech S., Srinivasan B., Paris J. (2012) - *Optimization of water and energy consumption in an integrated forest biorefinery*, J. Sci. Technol. For. Prod. Processes, 2(4), p. 54.

[12]. Rueda C., Calvo P.A., Moncalián G., Ruiz G., Coz A. (2015) - *Biorefinery options to valorize the spent liquor from sulfite pulping*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, in press, DOI 10.1002/jctb.4536

[13]. Rueda C., Fernández-Rodríguez J., Ruiz G., Llano T., Coz A. (2015) - *Monosaccharide production in an acid sulfite process: Kinetic modeling*, Carbohydrate Polymers, 116, p. 18-25.

[14]. Sixta H., Iakovlev M., Testova L., Roselli A., Hummel M., Borrega M., van Heiningen A., Froschauer C., Schottenberger H. (2013) - *Novel concepts of dissolving pulp production*, Cellulose, 20, 4, p. 1547-61.

[15]. Turton R., Bailie R.C., Whiting W.B., Shaeiwitz J.A., Bhattacharyya D. (2013) - *Analysis, synthesis and design of chemical processes*, 4th Ed. Pearson Education.

biorefineries.com.

[6]. Llano T., Quijorna N., Portilla A.I., Andrés A., Coz A. (2013) - *Analysis of sugars, intermediates and inhibitors in sulphite pulping by HPLC/RID*, XXII TECNICELPA - International Forest, Pulp and Paper Conference, Tomar, Portugal.

[7]. Llano T., Rueda C., Quijorna N., Blanco A., Coz A. (2012) - *Study of the delignification of hardwood chips in a pulping process for sugar production*, Journal of Biotechnology, 162, 4, p. 422-429.

[8]. Llano T., Ulloa L., Quijorna N., Coz A. (2015) - *Fractionation of a lignocellulosic residue towards its valorisation into biopolymers and construction additives*, 9th International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials, WASCON 2015-Resource Efficiency in Construction, Santander.

[9]. Peters M.S., Timmerhaus K.D., West R.E. (2011) - *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5th Ed. McGrawHill, New York.

[10]. Quijorna N., Llano T., Fernández-Rodríguez J., Rueda C., Blanco A., Coz A. (2013) - *Production of sugar substrate and lignosulphonates in a pulping process for bioproducts: study of the main operation digestion variables*, EPNOE 2013 "Polysaccharides and polysaccharide-derived products, from basic science to applications", Nize, France.

[11]. Rafione T., Marinova M., Montastruc L., Domenech S., Srinivasan B., Paris J. (2012) - *Optimization of water and energy consumption in an integrated forest biorefinery*, J. Sci. Technol. For. Prod. Processes, 2(4), p. 54.

[12]. Rueda C., Calvo P.A., Moncalián G., Ruiz G., Coz A. (2015) - *Biorefinery options to valorize the spent liquor from sulfite pulping*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, in press, DOI 10.1002/jctb.4536

[13]. Rueda C., Fernández-Rodríguez J., Ruiz G., Llano T., Coz A. (2015) - *Monosaccharide production in an acid sulfite process: Kinetic modeling*, Carbohydrate Polymers, 116, p. 18-25.

[14]. Sixta H., Iakovlev M., Testova L., Roselli A., Hummel M., Borrega M., van Heiningen A., Froschauer C., Schottenberger H. (2013) - *Novel concepts of dissolving pulp production*, Cellulose, 20, 4, p. 1547-61.

[15]. Turton R., Bailie R.C., Whiting W.B., Shaeiwitz J.A., Bhattacharyya D. (2013) - *Analysis, synthesis and design of chemical processes*, 4th Ed. Pearson Education.

Edited by: *INMA Bucharest*
6 Ion Ionescu de la Brad Blvd, sect. 1, Bucharest
Tel: +4021.269.32.60; Fax: +4021.269.32.73
Print: ISSN 2344 - 4118; CD-ROM: ISSN 2344 - 4126
ISSN-L 2344 - 4118