



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 950**

51 Int. Cl.:  
**C01B 17/90** (2006.01)  
**C01B 17/92** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06716617 .3**  
96 Fecha de presentación : **13.02.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1863736**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2007**

54 Título: **Recuperación de ácido sulfúrico.**

30 Prioridad: **11.02.2005 EP 05075350**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.06.2011**

73 Titular/es: **Nederlandse Organisatie voor  
Toegepast -Natuurwetenschappelijk Onderzoek  
TNO  
Schoemakerstraat 97  
2628 VK Delft, NL  
Techno Invent Ingenieursbureau voor  
Milieutechniek B.V.**

72 Inventor/es:  
**Van Groenestijn, Johannes, Wouterus;  
Hazewinkel, Jacob, Hendrik, Obbo;  
Creusen, Raimond, Johannes, Maria y  
Meesters, Koen, Peter, Henri**

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 360 950 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

Recuperación de ácido sulfúrico

5 La invención se dirige a un procedimiento para la recuperación de ácido sulfúrico a partir de una mezcla que comprende ácido sulfúrico y materia orgánica procedente de biomasa.

10 El ácido sulfúrico es utilizado para muchos objetivos industriales distintos. Una aplicación del ácido sulfúrico consiste en el tratamiento de biomasa en bruto, tal como biomasa de madera o hierba, de manera que en una etapa subsiguiente puede ser sometida a hidrólisis para liberar los hidrocarburos, en particular, carbohidratos (azúcares) tales como hexosa y pentosa, que a continuación pueden ser convertidos en productos útiles, por ejemplo, en una etapa de fermentación.

15 La celulosa forma la mayor parte de la biomasa de todas las plantas. La fuente de la totalidad de la celulosa son los tejidos estructurales de las plantas. Se presenta asociada íntimamente con hemicelulosa y lignina, que conjuntamente comprenden los componentes principales de las células de las fibras de las plantas. Este complejo de celulosa, hemicelulosa y lignina se designa habitualmente como lignocelulosa. La celulosa consiste en largas cadenas de residuos beta glucosídicos enlazados a través de las posiciones -1-, -4-. Estos enlaces provocan que la celulosa tenga una elevada cristalinidad y, por lo tanto, una baja accesibilidad a las enzimas o catalizadores ácidos.

20 La hemicelulosa es un hetero-polímero amorfo que se hidroliza fácilmente. La lignina es un polímero tridimensional aromático intercalado entre la celulosa y la hemicelulosa dentro de las células de fibras de las plantas.

25 Si bien hay alternativas para llevar a cabo la liberación e hidrólisis de la lignocelulosa, tal como procesos enzimáticos y procesos que utilizan extrusión o explosión por vapor, estos procesos son en general onerosos.

Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento efectivo en cuanto a costes para la conversión de biomasa en bruto en un flujo de carbohidratos.

30 Los documentos US-A-5 562 777 y US-A-5 580 389 describen procedimientos para la hidrólisis de biomasa para producir azúcares por medio de hidrólisis por ácido sulfúrico concentrado. En estos procesos conocidos se utiliza una técnica cromatográfica para separar el ácido sulfúrico de los otros compuestos, de manera que los otros compuestos pueden ser procesados más adelante. Mediante esta técnica se obtiene un flujo diluido de ácido sulfúrico.

35 El documento US-A-3 244 620 describe un método de diálisis para separar un ácido fuerte de una mezcla con un polímero por medio de una membrana aniónica.

40 El documento US-A-2004/222157 describe un método para regenerar ácido usado por medio de membranas de polímero. Las membranas tienen preferentemente grupos aniónicos.

El documento US-A-2 276 210 describe un método de diálisis para purificar oxiácidos inorgánicos que están contaminados con contaminantes orgánicos. La diálisis es llevada a cabo con una membrana de difusión semipermeable.

45 Sería deseable producir un flujo de ácido sulfúrico con elevada concentración, entre otras razones, a causa de que dicho flujo puede ser reciclado más fácilmente.

50 Además, sería deseable conseguir un procedimiento para la conversión de biomasa en bruto en un flujo de carbohidratos que es más efectivo en cuanto a costes que los procesos de la técnica anterior.

De manera sorprendente se ha descubierto que es posible transportar iones sulfato y asimismo en cierta medida protones a través de membranas selectivas de aniones por difusión con una velocidad de transporte suficientemente elevada, a pesar del hecho de que la emulsión de la que se tiene que extraer el ácido sulfúrico puede ser más bien viscosa. Por lo tanto, la presente invención está dirigida a un procedimiento para extraer ácido sulfúrico de un flujo que contiene una mezcla de ácido sulfúrico y materia orgánica, por medio de una membrana selectiva de aniones.

60 La materia orgánica puede comprender hidrocarburos (a saber, compuestos que comprenden H y C, y opcionalmente O, N, P y/o S, etc.), en particular carbohidratos que resultan de la hidrólisis de la lignocelulosa; proteínas; aminoácidos; lignina; lípidos; y/o resinas.

65 La efectividad en cuanto a costes del procedimiento de la presente invención mejora considerablemente en comparación con otros procedimientos de la técnica anterior como resultado de la utilización de ácido sulfúrico que tiene una elevada concentración, a saber, usualmente más elevada de 65% en peso, típicamente alrededor de 70% en peso. Con esta concentración es posible llevar a cabo la extracción/hidrólisis a una temperatura relativamente baja, a saber, por debajo de 100°C. Una ventaja adicional es que no se producen subproductos indeseados o solamente en menor medida, tales como furfural. El furfural es conocido como inhibidor en procesos de

fermentación.

5 Mediante la utilización de una membrana selectiva de aniones de acuerdo con la presente invención, los carbohidratos no atraviesan, o lo hacen en pequeña medida, la membrana y, por lo tanto, se obtienen dos flujos separados; un flujo rico en ácido sulfúrico y un flujo rico en carbohidratos. El flujo de carbohidratos puede ser procesado en una etapa siguiente, de manera típica una etapa de fermentación. El flujo de ácido sulfúrico puede ser procesado de manera adicional para incrementar la concentración.

10 De acuerdo con la invención, el flujo de ácido sulfúrico obtenido es reciclado por lo menos parcialmente, es decir, como mínimo de la corriente de ácido sulfúrico obtenida es llevada a establecer contacto con la biomasa. Esta corriente reciclada disminuye adicionalmente los costes y aumenta la eficacia del procedimiento de conversión de biomasa en bruto en carbohidratos.

15 Además, por lo menos una parte del flujo de ácido sulfúrico contenido en la biomasa se obtiene por combustión de H<sub>2</sub>S. Esto tiene como resultado un incremento de la concentración de ácido sulfúrico que a su vez permite una menor temperatura de la hidrólisis. Además, el calor que es liberado durante la etapa de combustión puede ser utilizado de manera efectiva, por ejemplo, para el secado de biomasa húmeda.

20 Preferentemente, el H<sub>2</sub>S se obtiene a partir de una etapa de reducción de sulfato que es aplicada a un flujo obtenido a partir del flujo rico en ácido sulfúrico más abajo de la membrana selectiva de aniones. De acuerdo con ello se requiere una menor cantidad de nuevo ácido sulfúrico, lo cual incrementa adicionalmente el rendimiento del ciclo del azufre. Además, la cantidad de desperdicio de sulfato se reduce.

25 La fuerza motriz entre la separación que se utiliza en la presente invención es la difusión. El transporte de ácido sulfúrico a través de la membrana puede ser efectuado al hacer pasar un líquido receptor (usualmente agua) sobre el lado del filtrado de la membrana. Debido a la diferencia de concentración, el ácido sulfúrico atraviesa la membrana. Preferentemente, ambos flujos, a saber, el flujo de la mezcla que comprende ácido sulfúrico y carbohidratos y el flujo del líquido receptor que se hacen trabajar en contracorriente. Si se utiliza un flujo en contracorriente, es preferible hacer que el flujo de líquido receptor (en particular, agua) fluya desde la parte superior a la parte inferior, porque la densidad del líquido receptor incrementa al estar más cargado con ácido sulfúrico y cuando fluye hacia abajo se evita que el líquido más pesado se mezcle nuevamente con el líquido más ligero. De esta manera, se puede producir un flujo de ácido sulfúrico a velocidad reducida que es aproximadamente la misma que la velocidad de la mezcla entrante, mientras que la concentración de ácido sulfúrico en el flujo producido es próxima a la de la emulsión entrante.

35 El flujo de ácido sulfúrico producido en el proceso de separación por membrana puede tener una concentración suficientemente elevada para permitir el reciclado directo, por ejemplo, en el tratamiento de lignocelulosa para producir monosacáridos a partir del mismo. No obstante, también puede ser deseable incrementar la concentración. Esto puede ser realizado por medios conocidos en sí mismo, por ejemplo, por adición de SO<sub>3</sub> y/o ácido sulfúrico concentrado, por evaporación de agua a partir del ácido sulfúrico. En una realización preferente se añade SO<sub>3</sub> y/o ácido sulfúrico concentrado que se obtiene por combustión de H<sub>2</sub>S, el cual se obtiene de manera ventajosa a partir de una etapa de reducción de sulfatos, que se puede situar más adelante en el proceso.

45 La membrana selectiva de aniones permite el paso de iones sulfato. Dado que no se puede constituir carga negativa en el lado de recepción de la membrana, tiene lugar la co-migración de protones y, por lo tanto, se trasporta de manera efectiva el ácido sulfúrico. Esta co-migración de protones es debida a las pequeñas dimensiones de los mismos. Los cationes más grandes, así como otros compuestos, en particular los carbohidratos, no pueden atravesar la membrana.

50 De acuerdo con la invención, una emulsión, por ejemplo, una emulsión de la etapa en la que la lignocelulosa establece contacto con ácido sulfúrico, se puede alimentar a la etapa de separación por membrana. La viscosidad de esta emulsión puede ser elevada, lo cual es una característica destacable de la presente invención y asimismo es ventajoso, porque permite trabajar con concentraciones relativamente elevadas. De manera típica, la viscosidad de estas emulsiones es aproximadamente de 1 000 a 5 000 mPa·s, de manera típica alrededor de 1 500 mPa·s. Estos valores se refieren en particular a la viscosidad inicial de la emulsión al establecer contacto con la primera membrana. Si se utiliza una segunda membrana u otra membrana adicional, las viscosidades serán generalmente más bajas. Excepto que se indique de modo distinto, todos los valores de viscosidad, tal como se indican en esta descripción, se pueden obtener utilizando un viscosímetro Brookfield modelo RVF con 3 husillos y una velocidad de husillo de 20 rpm a una temperatura de 25°C.

60 Son membranas adecuadas las utilizadas para electrodiálisis, por ejemplo, Neosepta™ AFN membrana de difusión de la firma Tokuyama. Son configuraciones adecuadas para la unidad de separación por membrana placas planas (paralelas) así como tubos, capilares, tubos arrollados de espiral, en los que un fluido pasa por el lado del lumen y el otro pasa por el exterior.

65 Cuando se utiliza en el proceso de biomasa, la membrana es colocada preferentemente después de una primera

etapa de contacto con ácido sulfúrico concentrado, porque la concentración de ácido sulfúrico es entonces relativamente alta.

5 Si en una etapa subsiguiente se añade agua para mejorar la hidrólisis, la membrana puede ser utilizada todavía de manera ventajosa de acuerdo con la presente invención para separar ácido sulfúrico del efluente de esta etapa, pero las ventajas son menos pronunciadas porque la concentración del ácido sulfúrico es más reducida.

10 En otra realización se utilizan dos membranas en un procedimiento para introducir productos de fermentación a partir de lignocelulosa. La segunda membrana es utilizada para separar ácido sulfúrico de un flujo que se obtiene después de la hidrólisis de la biomasa, es decir, un flujo que es típicamente rico en monosacáridos. La ventaja que se obtiene de esta manera es doble. En primer lugar, los monosacáridos alimentados al fermentador son convertidos en él de manera más fácil si la concentración de ácido sulfúrico es baja. En segundo lugar, el flujo de ácido sulfúrico (al cual se hace referencia en esta descripción como "flujo de ácido sulfúrico débil", dado que tiene una concentración inferior al flujo obtenido en la primera etapa de separación por membrana) se puede utilizar de manera ventajosa en una etapa de acidificación anaeróbica y reducción por sulfato, en la que se puede incluir un separador de H<sub>2</sub>S en el que habitualmente se requiere una pH más bajo para ayudar en la separación del H<sub>2</sub>S. Los materiales y condiciones operativas para la segunda membrana pueden ser en principio los mismos que los mencionados para la primera membrana.

20 De manera general, el flujo de ácido sulfúrico producto de la primera etapa de separación por membrana tendrá un pH comprendido entre -0,5 y -1,5, típicamente alrededor de -1.

25 El flujo de ácido sulfúrico débil procedente del segundo módulo de membrana, en caso de que exista, contendrá habitualmente agua de la etapa de tratamiento de agua de desperdicio y tendrá un pH típicamente comprendido entre 1 y 6.

30 Tal como se ha mostrado en la figura 1, se puede disponer del modo siguiente una realización que utiliza dos etapas de separación por membrana. La biomasa es alimentada a un reactor de impregnación -1-, al que se alimenta un flujo de ácido sulfúrico concentrado (aproximadamente 70% en peso). Esto tiene como resultado un flujo de producto en forma de emulsión que comprende polisacáridos, monosacáridos y ácido sulfúrico. La emulsión es alimentada a una primera unidad de separación por membrana -2-. El ácido sulfúrico atraviesa la membrana. Normalmente es recogido por un líquido receptor, tal como agua (no mostrado). El flujo de ácido sulfúrico producido puede ser reciclado hacia el reactor de impregnación -1-, junto con un flujo auxiliar obtenido a partir de la combustión de H<sub>2</sub>S en la unidad de combustión/conversión catalítica -7-. El H<sub>2</sub>S es obtenido a partir de una etapa de reducción de sulfato llevada a cabo en el reactor -6-. La emulsión procedente de la unidad de membrana -2- es alimentada al reactor de hidrólisis -3-, al cual se alimenta también agua. De este modo se produce un flujo que comprende una cantidad considerable de monosacáridos. Antes de alimentar este flujo de monosacáridos a un fermentador que se ha mostrado en la figura 1 como fermentador/separador combinado (por ejemplo, columna de destilación) -5-, es ventajoso aplicar otra etapa de filtrado por membrana en la unidad de filtrado por membrana -4-. El agua de desperdicio que se obtiene después de la extracción del producto de fermentación (por ejemplo, etanol) procedente del fermentador/separador de etanol -5- es alimentada a continuación al reactor -6-. El flujo de ácido sulfúrico obtenido de esta manera se puede utilizar para obtener un pH suficientemente bajo en la acidificación anaeróbica y en la etapa de reducción por sulfato, que es llevado a cabo en el reactor -6-. Además, el procedimiento de fermentación es influido positivamente por una baja concentración de ácido sulfúrico. El producto procedente del fermentador, que contiene, por ejemplo, etanol, es alimentado a continuación al reactor -6-, en el que los compuestos de azufre restantes son eliminados. Opcionalmente, el efluente del reactor -6- es tratado posteriormente, por ejemplo, por una etapa de post-tratamiento anaeróbico (no mostrada). El flujo de producto desulfurado puede ser procesado a continuación utilizando medios convencionales, tales como destilación (no mostrado).

50

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la recuperación de ácido sulfúrico a partir de una mezcla que comprende ácido sulfúrico y materia orgánica, que comprende la etapa de establecer contacto dicha mezcla con una membrana selectiva de aniones, produciendo un flujo de filtrado rico en ácido sulfúrico y un flujo agotado en contenido de ácido sulfúrico, de manera que dicha mezcla se origina a partir de una etapa de contacto en la que la biomasa establece contacto con un flujo nuevo de ácido sulfúrico, y en el que dicho flujo nuevo de ácido sulfúrico es obtenido por lo menos parcialmente a partir del filtrado obtenido por dicha etapa de contacto de dicha mezcla con dicha membrana selectiva de aniones, y en el que dicho nuevo flujo de ácido sulfúrico contiene además  
10 ácido sulfúrico obtenido por combustión de H<sub>2</sub>S, cuyo H<sub>2</sub>S es obtenido preferentemente a partir de la etapa de reducción de sulfato aplicada a un flujo obtenido a partir de dicho flujo agotado en contenido de ácido sulfúrico.
- 15 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dicha membrana se encuentra en una configuración de placas planas (paralelas), o como tubos, capilares, tubos arrollados en espiral, en el que un fluido pasa por el lado del lumen y el otro pasa por el exterior.
- 20 3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el transporte de ácido sulfúrico a través de dicha membrana es realizado por el paso de un líquido receptor en el lado del filtrado de la membrana, siendo dicho líquido receptor preferentemente agua.
- 25 4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que forma parte de un procedimiento para la conversión de lignocelulosa en productos de fermentación, en particular, etanol.
- 30 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha mezcla tiene una viscosidad comprendida entre 1 000 y 5 000 mPa-s, medida utilizando un viscosímetro Brookfield modelo RVF con 3 husillos y una velocidad de husillo de 20 rpm a una temperatura de 25°C.
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se utiliza una segunda membrana para separar ácido sulfúrico del flujo rico en monosacáridos, que se obtiene después de hidrólisis de dicha materia orgánica utilizando ácido sulfúrico, produciendo de esta manera un flujo de ácido sulfúrico débil, después de lo cual dicho flujo rico en monosacáridos es alimentado a un fermentador y dicho flujo de ácido sulfúrico débil es alimentado a una etapa de acidificación anaeróbica y reducción de sulfatos.

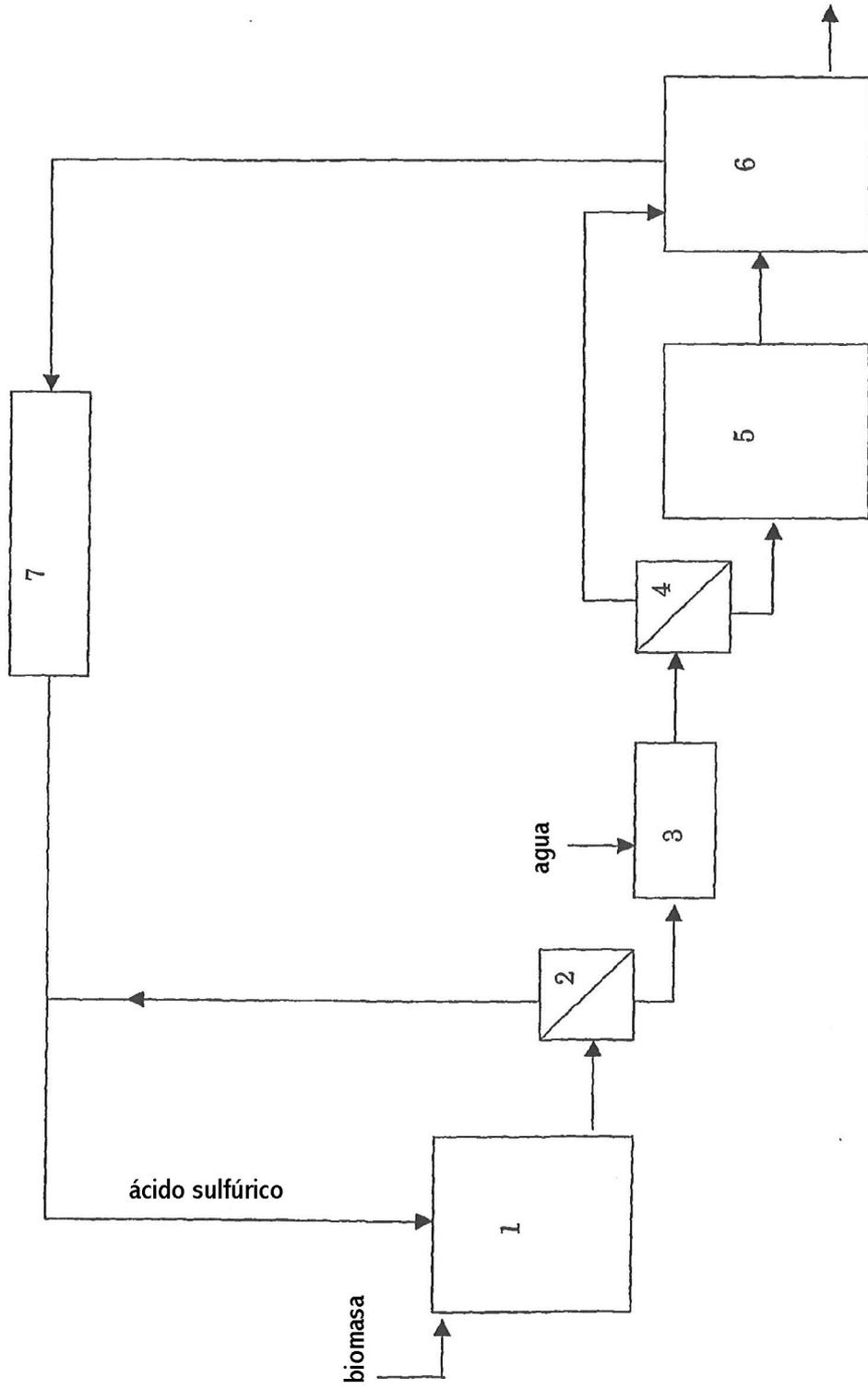


Fig. 1