

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 557**

51 Int. Cl.:

C13K 1/02 (2006.01)

C13K 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08762861 .6**

96 Fecha de presentación: **25.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2140035**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.01.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE TRANSFORMACIÓN DE MATERIA DE FIBRA VEGETAL.**

30 Prioridad:
25.04.2007 JP 2007115407

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.01.2012

73 Titular/es:
**TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA
1 TOYOTA-CHO
TOYOTA-SHI, AICHI-KEN 471-8571, JP**

72 Inventor/es:
**TAKESHIMA, Shinichi y
KOYAMA, Akio**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 372 557 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

Procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal.

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para transformar materia de fibra vegetal en sacáridos.

2. Descripción de la técnica afín

10 Se ha propuesto y se está poniendo en práctica el uso eficaz de sacáridos como alimento o combustible, siendo el sacárido principalmente glucosa y xilosa, producidos a partir de celulosa o hemicelulosa por transformación de materia de fibra vegetal, tal como restos de caña de azúcar escurrido (bagazo) o viruta de madera. En particular, la tecnología energética de la biomasa está llamando la atención en cuanto a que el sacárido obtenido por transformación de la materia de fibra vegetal se fermenta para producir alcohol, tal como etanol, que se usa como combustible. En la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa n.º. 8-299000 (JP-A-8-299000), la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa n.ºs. 2006-149343 (JP-A-2006-149343), la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa n.º. 2006-129735 (JP-A-2006-129735) y la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa n.º. 2002-59118 (JP-A-2002-59118), por ejemplo, se proponen varios procedimientos de producción de sacáridos, tales como glucosa, por transformación de celulosa o hemicelulosa. El documento JP-A-8-299000 describe un procedimiento de hidrólisis de celulosa usando ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, que pueden ser ácido sulfúrico diluido o ácido sulfúrico concentrado. También hay procedimientos en los que se usa celulosa (JP-A-2006-149343), un procedimiento en el que se usa un catalizador sólido tal como carbón activo o zeolita (JP-A-2006-129735) y un procedimiento en el que se usa agua caliente a presión (JP-A-2002-59118).

15 Sin embargo, en el caso del procedimiento en el que se transforma celulosa usando un ácido, tal como ácido sulfúrico, es difícil separar el ácido y el sacárido. Esto es debido a que tanto el ácido como la glucosa, que es el ingrediente principal del producto de transformación, son solubles en agua. La eliminación del ácido por neutralización o intercambio iónico no sólo es complicada y costosa, sino que es también difícil eliminar completamente el ácido porque el ácido puede permanecer en el proceso de fermentación a etanol. Como resultado, incluso cuando se optimiza el pH a la vista de la actividad de la levadura en el proceso de fermentación a etanol, la concentración de sal es alta, con el resultado de que se reduce la actividad de la levadura, lo que, a su vez, se traduce en la reducción de la eficiencia de la fermentación.

25 En particular, cuando se usa ácido sulfúrico concentrado, es muy difícil y se exige un consumo muy alto de energía, eliminar ácido sulfúrico en una cuantía tal que no se desactive la levadura. Por otra parte, cuando se usa ácido sulfúrico diluido, es relativamente fácil eliminar el ácido sulfúrico. Sin embargo, es necesario transformar la celulosa en condiciones de alta temperatura, lo que exige un consumo alto de energía. Además, el ácido, como pueden ser el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico, es muy difícil de separar, recoger y reutilizar. El uso de estos ácidos como catalizador para producir glucosa es causa de un incremento de costes del bioetanol.

30 En el caso del procedimiento en el que se usa agua caliente a presión, es difícil ajustar las condiciones y, por tanto, es difícil producir glucosa con un rendimiento estable. Además, de acuerdo con el procedimiento anterior, incluso se transforma la glucosa causando la reducción en el rendimiento de glucosa y, además, la actividad de la levadura se reduce debido al producto de transformación, lo que puede dar por resultado la supresión de la fermentación. Además, el reactor (aparato de procesamiento supercrítico) es caro y poco duradero, por lo que este procedimiento es problemático también a la vista de los costes.

35 Entretanto, como catalizadores ampliamente utilizados figura un catalizador ácido de tipo agregado, también conocido como "cluster", tal como un poliheteroácido. En la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa n.º. 2006-206579 (JP-A-2006-206579), por ejemplo, se describe un procedimiento para fabricar éster levulinato, en el que se hacen reaccionar carbohidrato y alcohol en presencia de heteropoliácido. En el procedimiento descrito en el documento WO 95/26438, en el método de eliminación de lignina de pulpa de madera y el procedimiento de blanqueo de pulpa de madera se usa un catalizador ácido de tipo agregado en forma de una solución acuosa 0,001 M a 0,20 M.

Sumario de la invención

40 La invención proporciona un procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal en el que se separan fácilmente un catalizador para promover la hidrólisis de celulosa o hemicelulosa y un sacárido que se ha obtenido por hidrólisis de la celulosa o similar, y se reutiliza el catalizador separado. Además, la invención proporciona un

procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal que es excelente en cuanto eficiencia energética.

Un procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal de acuerdo con un primer aspecto de la invención incluye: hidrolizar celulosa contenida en materia de fibra vegetal usando como catalizador un ácido de tipo agregado pseudofundido y producir sacárido, que en su mayor parte es glucosa.

- 5 En el primer aspecto de la invención, el ácido de tipo agregado usado como catalizador para hidrolizar celulosa tiene una acidez más fuerte que el ácido sulfúrico en general y por ello tiene una actividad catalítica suficiente incluso en condiciones de baja temperatura, de manera que es posible obtener un sacárido tal como glucosa a partir de celulosa con una alta eficiencia energética. Además, a causa de que el ácido de tipo agregado pseudofundido actúa también como disolvente de reacción, es también posible reducir significativamente la cantidad de disolvente usada como disolvente de reacción, en comparación con los procesos de hidrólisis en los que se usan otros catalizadores. Como resultado de ello, se posibilita separar y recoger más eficientemente el ácido de tipo agregado y usar menos energía.
- 10

La etapa de hidrólisis se puede efectuar a 140°C o menos bajo condiciones de presión de presión atmosférica a 1 MPa.

- 15 La hidrólisis de la celulosa se puede realizar a 120°C o menos.

La hidrólisis de la celulosa se puede realizar a 100°C o menos.

La relación entre materia de fibra vegetal y el ácido de tipo agregado puede estar en el intervalo de 1:1 a 1:4.

- 20 Cuando el ácido de tipo agregado se pone en estado pseudofundido, el ácido de tipo agregado presenta la actividad de catalizador para la hidrólisis de celulosa o hemicelulosa. A causa de que el estado pseudofundido del ácido de tipo agregado, varía dependiendo de la temperatura y la cantidad de agua de cristalización contenida en el ácido de tipo agregado, es necesario controlar la cantidad de agua de cristalización en el ácido de tipo agregado y la temperatura de reacción cuando el ácido de tipo agregado se pone en estado pseudofundido. Entretanto se necesita agua para hidrolizar la celulosa, que es un polímero en el que las moléculas de glucosa están unidas por enlaces β -1,4-glucosídicos formando un sacárido tal como glucosa o xilosa.

- 25 A la vista de este hecho, la cantidad de agua en un sistema de reacción de hidrólisis puede ser igual o mayor que la suma de (i) la cantidad de agua de cristalización requerida para incorporar todo el ácido de tipo agregado al sistema de reacción de hidrólisis en estado pseudofundido en condiciones de temperatura para la hidrólisis, y (ii) la cantidad de agua requerida para hidrolizar a glucosa la totalidad de celulosa en el sistema de reacción.

El ácido de tipo agregado puede ser un poliheteroácido.

- 30 El poliheteroácido puede ser uno seleccionado entre el grupo constituido ácido fosfowolfrámico, ácido silicowolfrámico y ácido fosfomolibdico.

El poliheteroácido puede tener una estructura de Keggin.

El poliheteroácido puede tener una estructura de Dawson.

- 35 El procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal incluye una etapa de separación en la que se precipita el sacárido usando un disolvente orgánico, y el sacárido que contiene un sacárido solidificado durante la hidrólisis y el sacárido precipitado se separan de los residuos y el ácido de tipo agregado.

- 40 Cuando el ácido de tipo agregado se usa como catalizador para hidrolizar celulosa y se usa un disolvente orgánico que es un buen disolvente del ácido de tipo agregado pero es un mal disolvente del sacárido, la mayor parte del cual es glucosa, que es el producto, es posible precipitar el sacárido y separar fácilmente el ácido de tipo agregado y el sacárido.

La solubilidad del sacárido respecto al disolvente orgánico puede ser igual o inferior a 0,6 g/100 ml.

La solubilidad del sacárido respecto al disolvente orgánico puede ser igual o inferior a 0,06 g/100 ml.

La solubilidad del ácido de tipo agregado respecto al disolvente orgánico puede ser igual o superior a 20 g/100 ml.

La solubilidad del ácido de tipo agregado respecto al disolvente orgánico puede ser igual o superior a 40 g/100 ml.

- 45 Como disolvente orgánico se puede usar al menos un disolvente seleccionado entre un disolvente éter y un

disolvente alcohol.

El disolvente orgánico puede ser etanol.

El disolvente orgánico puede ser dietil éter.

5 En la etapa de separación, la cantidad de agua en un sistema de reacción en el que se realiza la etapa de separación se puede controlar de manera que todo el ácido de tipo agregado del sistema de reacción en el que se realiza la separación del sacárido contenga agua de cristalización cuya cantidad sea igual o inferior a la cantidad normal de agua de cristalización. Cuando el ácido de tipo agregado contiene agua de cristalización en cuantía mayor que la cantidad normal de agua de cristalización en la etapa de separación, las moléculas de agua que no están coordinadas al ácido de tipo agregado están mezcladas en el disolvente orgánico y el sacárido se disuelve en el agua mezclada, lo que causa que el sacárido se mezcle en el disolvente orgánico en el que se disuelve el ácido de tipo agregado. Controlando la cantidad de agua de cristalización en el ácido de tipo agregado en la etapa de separación como se ha descrito, es posible minimizar la disolución del sacárido en el agua mezclada en la fase del disolvente orgánico según se ha descrito antes y por tanto es posible mejorar el rendimiento en sacárido.

15 Cuando el sacárido se transfiere a la fase del disolvente orgánico, el ácido de tipo agregado se puede deshidratar después de la etapa de separación de manera que la totalidad del ácido de tipo agregado en el disolvente orgánico contenga agua de cristalización en una cantidad igual o inferior a la cantidad normal de agua de cristalización. Deshidratando el ácido de tipo agregado en el disolvente orgánico para reducir la cantidad de agua de cristalización es posible precipitar y recoger el sacárido disuelto en el agua que no está coordinada al ácido de tipo agregado y mezclada en la fase del disolvente orgánico.

20 Se puede usar como agente desecador para deshidratar el ácido de tipo agregado un ácido de tipo agregado que contiene agua de cristalización en una cantidad que es igual o inferior a la cantidad normal de agua de cristalización.

Un contenido de agua de cristalización del ácido de tipo agregado como agente desecador es igual o inferior a 70%.

25 El contenido de agua de cristalización del ácido de tipo agregado como agente desecador es igual o inferior a 30%.

El ácido de tipo agregado en el disolvente orgánico se puede separar del disolvente orgánico. El ácido de tipo agregado separado se puede reutilizar como catalizador para la hidrólisis de la celulosa o hemicelulosa contenida en materia de fibra vegetal.

La materia de fibra de celulosa puede ser biomasa basada en celulosa.

30 **Breve descripción de los dibujos**

Los anteriores rasgos y ventajas de la invención y los siguientes resultarán evidentes considerada la siguiente descripción de ejemplos de realizaciones con referencia a los dibujos que se acompañan, en los que se usan números iguales para representar elementos similares, de los que:

la Fig. 1A muestra una estructura de Keggin de poliheteroácido;

35 la Fig. 1B muestra la estructura de Dawson de poliheteroácido;

la Fig. 2 es un gráfico que representa una relación entre el contenido de agua de cristalización en un catalizador poliheteroácido y la temperatura de fusión aparente;

la Fig. 3 es un gráfico que representa una relación entre conversión R de la celulosa, rendimiento η de glucosa y temperatura de reacción de la hidrólisis;

40 la Fig. 4 es un gráfico que muestra una relación entre el contenido de agua de cristalización y la pérdida de glucosa debida a la disolución cuando se recoge el catalizador ácido de tipo agregado, y

la Fig. 5 es un diagrama que describe etapas desde la hidrólisis de celulosa a la recogida del sacárido y el poliheteroácido del Ejemplo 9.

Descripción detallada de realizaciones

45 Se describirá seguidamente haciendo referencia a dibujos una primera realización de la invención que se refiere a

un procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal .

Los presentes inventores han encontrado que un ácido de tipo agregado pseudofundido actúa como catalizador para hidrolizar celulosa o hemicelulosa produciendo polisacárido, la mayoría del cual es glucosa. El "ácido de tipo agregado" significa aquí un ácido en el que están condensados una pluralidad de oxoácidos, esto es, un ácido denominado poliácido. En muchos casos el poliácido está en un estado en el que una pluralidad de átomos de oxígeno unidos con el elemento central que, por tanto, está oxidado al número de oxidación máximo, exhibiendo el poliácido excelentes características como catalizador de oxidación. Además, se sabe que muchos poliácidos son ácidos fuertes. Por ejemplo, la acidez del ácido fosfowolfrámico ($pK_a = -13,16$) que es un poliheteroácido, es más fuerte que la acidez del ácido sulfúrico ($pK_a = -11,93$). Así incluso en condiciones suaves, como puede ser a una temperatura inferior a 50°C , por ejemplo, es posible transformar celulosa o hemicelulosa produciendo un sacárido tal como glucosa o xilosa.

El ácido de tipo agregado usado en la invención puede ser un isopoliácido o un poliheteroácido. Preferiblemente, el ácido de tipo agregado es un poliheteroácido porque tiene una alta fuerza oxidante y una fuerte acidez. No hay límite particular en cuanto a la clase de poliheteroácido usado. Por ejemplo, el poliheteroácido puede tener una estructura general $[\text{HwAxByOz}]$, en la que A representa un heteroátomo, tal como fósforo, silicio, germanio, arsénico o boro, que puede formar un poliheteroácido, B representa un poliátomo, tal como wolframio, molibdeno, vanadio o niobio, que puede formar un poliácido, y w, x, y y z denotan el contenido de los componentes H, A, B y O, respectivamente. El número de clases de los poliátomos y los heteroátomos contenidos en una molécula individual del poliheteroácido puede ser uno o más.

Específicamente, se puede usar el ácido fosfowolfrámico $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ o el ácido silicowolfrámico $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$, que son wolframatos, a causa de los valores equilibrados de la acidez y la fuerza oxidante. Alternativamente, se puede usar el ácido fosfomolibdico $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, que es un molibdato.

En la Fig. 1A se muestra la estructura de un heteropoliácido de tipo Keggin $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]$: X=P, Si, Ge, As, etc., M=Mo, W, etc., ácido fosfowolfrámico, por ejemplo. En el centro de los poliedros está presente un tetraedro XO_4 , siendo cada uno un octaedro MO_4 , y hay una gran cantidad de agua de cristalización en torno a esta estructura. Debe señalarse que no hay una limitación particular en cuanto a la estructura del ácido de tipo agregado. El poliheteroácido puede ser, por ejemplo, un poliheteroácido de tipo Dawson, como el representado en la Fig. 1B. Aunque el ácido de tipo agregado no es cristalino por naturaleza, se usa el término "agua de cristalización" para referirse al agua coordinada al catalizador ácido de tipo agregado en una cierta relación. Aunque en general el agua de cristalización es el agua contenida en el catalizador ácido de tipo agregado cuando el catalizador ácido de tipo agregado es cristalino, las moléculas de agua que están coordinadas al catalizador ácido de tipo agregado cuando el catalizador ácido de tipo agregado está en estado pseudofundido, en el que cada molécula del catalizador ácido de tipo agregado está liberada de las otras, o cuando el catalizador ácido de tipo agregado está disuelto en etanol, (más específicamente, el catalizador ácido de tipo agregado está en suspensión en etanol en estado coloidal en vez de disuelto en él), se denominan agua de cristalización.

El catalizador ácido de tipo agregado descrito antes es sólido a temperatura ambiente. Cuando el ácido de tipo agregado se calienta, se pone en un estado pseudofundido y presenta actividad catalítica para la hidrólisis de celulosa o hemicelulosa. El estado pseudofundido significa aquí un estado en el que el ácido de tipo agregado aparentemente está fundido, pero no está completamente fundido en estado líquido; el estado pseudofundido se asemeja a un estado coloidal (sol) en el que el ácido de tipo agregado está dispersado en una solución, y es un estado en el que el ácido de tipo agregado presenta fluidez. Nótese que en este estado el ácido de tipo agregado tiene una alta viscosidad y una alta densidad. Se puede determinar por inspección visual si el ácido de tipo agregado está en estado pseudofundido, o, en el caso de un sistema homogéneo, por calorimetría diferencial de barrido (DSC), por ejemplo.

El ácido de tipo agregado exhibe una actividad catalítica alta en la hidrólisis de celulosa a bajas temperaturas debido a su fuerte acidez como se ha descrito antes. A causa de que el diámetro de una molécula del ácido de tipo agregado es de aproximadamente 2 μm , el ácido de tipo agregado se mezcla fácilmente con materia de fibra vegetal, que es la materia prima, y por tanto, promueve eficazmente la hidrólisis de celulosa. Por ello es posible hidrolizar celulosa en condiciones suaves, lo que proporciona una alta eficiencia energética y una baja carga ambiental. Además, a diferencia de la hidrólisis de celulosa usando ácido sulfúrico, por ejemplo, la hidrólisis de celulosa de la presente realización usando como catalizador un ácido de tipo agregado se realiza con una alta eficiencia en la separación del sacárido y el catalizador y, por tanto, es posible separar fácilmente el sacárido y el catalizador de manera que se minimiza la cantidad de catalizador que queda en el sacárido, siendo el procedimiento de hidrólisis de esta realización también ventajoso desde el punto de vista de la fermentación.

Además, a causa de que el ácido de tipo agregado solidifica dependiendo de la temperatura, es posible separar el

ácido de tipo agregado del sacárido, que es el producto. Además, a causa de que el catalizador ácido de tipo agregado actúa como disolvente de reacción, también es posible reducir significativamente la cantidad de disolvente usada como disolvente de reacción en comparación con otros procedimientos de hidrólisis. Esto significa que es posible alcanzar una alta eficiencia en la separación del ácido de tipo agregado y el sacárido, que es el producto, y en la recogida del ácido de tipo agregado. Específicamente, la invención, que usa como catalizador para reducir celulosa un ácido de tipo agregado, reduce costes y simultáneamente no es perjudicial para el ambiente.

Se describirá seguidamente una etapa de la hidrólisis de celulosa usada en un procedimiento de la invención de transformación de materia de fibra vegetal. Aunque en esta memoria se describe principalmente la etapa en la que se produce glucosa a partir de celulosa, la materia de fibra vegetal incluye hemicelulosa además de celulosa, el producto incluye xilosa además de glucosa y estos casos quedan abarcados también en el alcance de la invención. La materia de fibra vegetal no está particularmente limitada siempre que contenga celulosa o hemicelulosa, e incluye biomasa basada en celulosa, tal como árboles multifoliales, bambúes, coníferas, cañamo de la India, residuos de madera de mobiliario, paja de arroz, paja de trigo, cascarilla de arroz, cascarilla de arroz y residuos de azúcar de caña prensados (bagazo). La materia de fibra vegetal puede ser celulosa o hemicelulosa que se separa de la biomasa mencionada, o puede ser la celulosa o hemicelulosa sintetizada artificialmente.

En cuanto a tal materia de fibra vegetal, en general se usa materia pulverizada vistas las características de dispersión en el sistema de reacción. El procedimiento de pulverización de la materia de fibra vegetal puede ser uno usado comúnmente. A la vista de la mejora de la facilidad de mezclarlo con el ácido de tipo agregado y el aumento de posibilidad de reacción, la materia de fibra vegetal se puede reducir a polvo cuyo diámetro es de aproximadamente unos pocos micrómetros a 200 micrómetros.

El catalizador ácido de tipo agregado y la materia de fibra vegetal se pueden mezclar y agitar antes del calentamiento. Como se ha descrito antes, en una etapa de hidrólisis, el catalizador ácido de tipo agregado se pone en un estado pseudofundido y actúa como disolvente de reacción. Así, en esta realización, aunque ello depende de la forma de la materia de fibra vegetal (por ejemplo, el tamaño, el estado de la fibra) y la relación de mezcla y la relación de volumen entre el catalizador ácido de tipo agregado y la materia de fibra vegetal, por ejemplo, no hay necesidad de usar agua, disolventes orgánicos, etc. como disolvente de reacción. Por esta razón, cuando se quiere asegurar el contacto entre el ácido de tipo agregado y la materia de fibra vegetal, el catalizador ácido de tipo agregado y la materia de fibra vegetal se pueden mezclar en cierta cuantía antes de llevar el catalizador ácido de tipo agregado al estado pseudofundido.

El estado pseudofundido del ácido de tipo agregado varía dependiendo de la temperatura y la cantidad de agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado (véase Fig. 2). Específicamente, los inventores han encontrado que cuando la cantidad de agua de cristalización contenida aumenta, disminuye la temperatura a la que el ácido fosfowolfrámico, que es el ácido de tipo agregado, se lleva al estado pseudofundido. Esto es, el catalizador ácido de tipo agregado que contiene una cantidad relativamente grande de agua de cristalización presenta acción catalítica en la hidrólisis de celulosa a una temperatura más baja que en el caso de que el catalizador ácido de tipo agregado contenga una cantidad inferior de agua de cristalización.

La Fig. 2 muestra una relación entre el contenido de agua de cristalización en el poliheteroácido (ácido fosfowolfrámico), que es un típico catalizador ácido de tipo agregado, y la temperatura (temperatura de fusión aparente) a la que se lleva al estado pseudofundido. En la Fig. 2, el catalizador ácido de tipo agregado está en estado sólido en la región por debajo de la curva, y en estado pseudofundido en la región por encima de la curva. Además, en la Fig. 2, la cantidad de agua (contenido de agua de cristalización) (%), se ha determinado para el supuesto de que el contenido de agua es de 100% cuando la cantidad de agua de cristalización es igual a la cantidad normal de agua de cristalización n ($n = 30$) en el ácido de tipo agregado (ácido fosfowolfrámico). A causa de que ningún componente del catalizador ácido de tipo agregado se descompone térmicamente ni volatiliza incluso a una alta temperatura de 800°C, por ejemplo, es posible determinar la cantidad de agua de cristalización por métodos pirolíticos, tales como el método termogravimétrico.

La cantidad normal de agua de cristalización es la cantidad (el número de moléculas) de agua de cristalización contenida en una molécula del ácido de tipo agregado en estado sólido cristalino a temperatura ambiente y depende de la clase de ácido de tipo agregado. Por ejemplo, la cantidad normal de agua de cristalización es de aproximadamente 30 en el caso del ácido fosfowolfrámico ($H_3[PW_{12}O_{40}].nH_2O$ ($n=30$)), aproximadamente 24 en el caso del ácido silicowolfrámico ($H_4[SiW_{12}O_{40}].nH_2O$ ($n=24$)) y de aproximadamente 30 en el caso del ácido fosfomolibdico ($H_3[PMo_{12}O_{40}].nH_2O$ ($n=30$)).

Controlando la cantidad de agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado en el sistema de la reacción de hidrólisis sobre la base de la relación entre la cantidad de agua de cristalización y la temperatura

de fusión aparente, es posible poner el catalizador ácido de tipo agregado en estado pseudofundido a la temperatura de la reacción de hidrólisis. Por ejemplo, cuando se usa el ácido fosfowolfrámico como catalizador ácido de tipo agregado, es posible controlar la temperatura de reacción de hidrólisis en el intervalo entre 40°C y 110°C modificando la cantidad de agua de cristalización en el ácido de tipo agregado (véase la Fig. 2).

5 La cantidad de agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado se puede regular controlando la cantidad de agua presente en el sistema de reacción de hidrólisis. Específicamente, cuando se desea incrementar la cantidad de agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado, esto es, rebajar la temperatura de reacción, una medida que se puede tomar es añadir agua al sistema de la reacción de hidrólisis añadiendo agua a la mezcla que contiene la materia de fibra vegetal y el catalizador ácido de tipo
10 agregado, o elevar la humedad relativa de la atmósfera que rodea el sistema de reacción, por ejemplo. Como resultado, el ácido de tipo agregado incorpora como agua de cristalización el agua añadida y se rebaja la temperatura de fusión aparente del catalizador ácido de tipo agregado-

Por otra parte, cuando se desea reducir la cantidad de agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado, una medida que se puede tomar es reducir el agua de cristalización contenida en el catalizador
15 ácido de tipo agregado eliminando agua del sistema de la reacción de hidrólisis, por ejemplo, calentando el sistema de reacción para evaporar agua, o añadiendo un agente desecador a la mezcla que contiene la materia de fibra vegetal y el catalizador ácido de tipo agregado. Como resultado, se eleva la temperatura de fusión aparente del catalizador ácido de tipo agregado. Como se ha descrito antes, es posible controlar fácilmente la cantidad de agua de cristalización contenida en el ácido de tipo agregado y también es posible regular fácilmente la
20 temperatura a la que es hidroliza la celulosa controlando la cantidad de agua de cristalización.

Es ventajoso rebajar la temperatura de reacción en la etapa de hidrólisis en cuanto a que posibilita la mejora de la eficiencia de la energía. Además, los autores de la presente invención han encontrado que la selectividad con la que se produce glucosa por hidrólisis de la celulosa contenida en materia de fibra vegetal varía dependiendo de la temperatura de la reacción de hidrólisis (véase la Fig. 3). Como muestra la Fig. 3, es un hecho común que cuanto
25 más alta es la temperatura de reacción, mayor es la conversión; en la hidrólisis de celulosa usando ácido fosfowolfrámico cuyo contenido de agua de cristalización es 160% (la temperatura de fusión aparente es de aproximadamente 40°C, véase Fig 2), la conversión R en el intervalo entre 50°C y 90°C aumenta a medida que aumenta la temperatura, y casi toda la celulosa reacciona a aproximadamente 50°C.

Por otra parte, aunque el rendimiento η de la glucosa aumenta de 50°C a 60°C como en el caso de la conversión de celulosa, el rendimiento η alcanza el pico a 70°C y disminuye con la temperatura. Específicamente, se produce glucosa con alta selectividad entre 50°C y 60°C, mientras que, entre 70°C y 90°C, transcurren reacciones diferentes de la reacción que produce glucosa, incluidas las de formación y transformación de otros sacáridos tales como xilosa, por ejemplo. Debe señalarse que la conversión R de celulosa y el rendimiento η de glucosa se pueden
30 calcular usando las expresiones siguientes:

$$35 \quad R = \{(Q_{Ct} - Q_{Cr}) / Q_{Ct}\} \times 100$$

$$\eta = R \times (Q_G / Q_{Gt})$$

en las que Q_{Ct} es la cantidad de celulosa preparada; Q_{Cr} es la cantidad de celulosa sin reaccionar; Q_G es la cantidad de glucosa producida cuando se hidroliza la totalidad de celulosa preparada; y Q_{Gt} es la cantidad real de celulosa recogida.

40 Como se ha descrito antes, la temperatura de la reacción de hidrólisis es un factor importante que influye sobre la conversión de celulosa y la selectividad para la producción de glucosa. Aunque es preferible que la temperatura de la reacción de hidrólisis sea baja pensando en la eficiencia energética, la temperatura de la reacción de hidrólisis puede estar determinada por la conversión de la celulosa, la selectividad para la producción de glucosa, etc. Debe señalarse que la selectividad para la producción del sacárido producido por hidrólisis de celulosa puede tener un
45 comportamiento diferente de la representada en la Fig. 3, dependiendo de las condiciones de reacción, etc.

Como se ha descrito antes, es posible controlar el sistema de manera que el catalizador ácido de tipo agregado se lleve al estado pseudofundido a una temperatura de reacción deseada, añadiendo agua al sistema de la reacción de hidrólisis o eliminando agua del mismo, según sea necesario, por el procedimiento descrito antes.

50 En la etapa de hidrólisis, sin embargo, cuando se hidroliza la celulosa es necesaria una molécula de agua por molécula de glucosa. Así, en el caso de que la cantidad de agua presente en el sistema de reacción sea inferior a la suma de la cantidad de agua correspondiente a la cantidad de agua de cristalización requerida para llevar el catalizador ácido de tipo agregado al estado pseudofundido a la temperatura de reacción y la cantidad de agua requerida para hidrolizar en glucosa toda la celulosa proporcionada, cuando el agua de cristalización contenida en

5 el catalizador ácido de tipo agregado se usa en la hidrólisis de celulosa, disminuye el agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado y, por tanto, el ácido de tipo agregado revierte al estado sólido. Consecuentemente, la acción catalítica del catalizador ácido de tipo agregado para la hidrólisis de la celulosa empeora, y, además, aumenta la viscosidad de la mezcla de materia de fibra vegetal y el catalizador ácido de tipo agregado, lo que puede dar por resultado una mezcladura insuficiente de la mezcla.

10 Cuando se pretende mantener la actividad catalítica y la acción como disolvente de reacción del catalizador ácido de tipo agregado, a la temperatura de reacción en una etapa de hidrólisis (esto es, mantener el catalizador ácido de tipo agregado en estado pseudofundido en la etapa de hidrólisis), la cantidad de agua en el sistema de reacción se fija como se describe seguidamente. Específicamente, la cantidad de agua en el sistema de reacción se fija igual a o mayor que la suma de la cantidad de agua de cristalización requerida para llevar la totalidad del catalizador ácido de tipo agregado presente en el sistema de reacción al estado pseudofundido a la temperatura de reacción en la etapa de hidrólisis y la cantidad de agua requerida para hidrolizar en glucosa toda la celulosa presente en el sistema de reacción.

15 El agua de cristalización requerida para llevar al estado pseudofundido todo el catalizador ácido de tipo agregado, en este contexto, indica el caso en el que una porción de moléculas de agua está presente fuera de la red cristalina, así como el caso en el que el agua de cristalización requerida para llevar todo el catalizador ácido de tipo agregado al estado pseudofundido a la temperatura de hidrólisis está presente dentro de la red cristalina. Aunque es posible determinar el límite inferior de la cantidad de agua presente en el sistema de reacción en la etapa de hidrólisis basándose en el punto anterior, es difícil determinar su límite superior porque el límite superior varía dependiendo de las diversas condiciones de la etapa de hidrólisis. A causa de que una cantidad excesiva de agua puede causar un aumento de la energía requerida para mantener la temperatura del sistema de reacción, la reducción de la oportunidad de reacción entre la celulosa y el catalizador ácido de tipo agregado, etc. con una probabilidad alta, cuanto menor es la cantidad de agua en la etapa de hidrólisis, tanto mejor.

25 Debe indicarse que las preparaciones se pueden hacer de manera que se retenga una cantidad deseada del agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado incluso cuando la humedad relativa en torno al sistema de reacción disminuye por calentamiento. Específicamente, se puede usar un procedimiento en el que, con el fin de que el entorno del sistema de reacción alcance la saturación del vapor de agua a la temperatura de reacción predeterminada, el interior del recipiente de reacción cerrado este saturado de vapor de agua a la temperatura de la reacción de hidrólisis, luego se baja la temperatura en el recipiente de reacción manteniendo cerrado el recipiente para que condense el vapor de agua y el agua condensada se añade a la materia de fibra vegetal y el catalizador ácido de tipo agregado. Cuando se usa materia de fibra vegetal húmeda, la cantidad de agua contenida en la materia de fibra vegetal se considera como la cantidad de agua presente en el sistema de reacción, aunque no hay necesidad de considerar lo mismo cuando se usa materia de fibra vegetal seca.

35 En la etapa de hidrólisis, cuando la cantidad de agua en el sistema de reacción y, por tanto, la cantidad de agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado disminuye, y, por ello, el catalizador ácido de tipo agregado se lleva al estado sólido y se reduce la actividad catalítica, la reducción de la actividad del catalizador ácido de tipo agregado. por ejemplo, se puede evitar elevando la temperatura de la reacción de hidrólisis de manera que el catalizador ácido de tipo agregado se lleve al estado pseudofundido.

40 La temperatura en la etapa de hidrólisis se puede determinar apropiadamente considerando varios factores, tales como la selectividad de reacción, la eficiencia energética y la conversión de la celulosa, como se ha descrito antes. Teniendo en cuenta el equilibrio entre eficiencia energética, conversión de la celulosa y rendimiento de glucosa, la temperatura puede ser igual o inferior a 140°C, en particular igual o inferior a 120°C. Dependiendo de la forma del materia de fibra vegetal se puede usar una condición de baja temperatura, por ejemplo de 100°C o inferior, En particular, en este caso es posible producir glucosa con una gran eficiencia energética.

45 No hay un límite particular de la presión en la etapa de hidrólisis A causa de que la actividad catalítica del catalizador ácido de tipo agregado para la hidrólisis de celulosa es alta, es posible hacer que la hidrólisis de la celulosa transcurra eficientemente incluso en condiciones de una presión suave. Como puede ser una presión entre la normal (atmosférica) y 10 MPa.

50 La relación entre la materia de fibra vegetal y un catalizador ácido de tipo agregado varía dependiendo de las características de la materia de fibra vegetal usada, tales como tamaño, y el procedimiento de agitación, el procedimiento de mezcla, etc. usados en la etapa de hidrólisis, por ejemplo. Así, la relación puede determinarse apropiadamente considerando las condiciones de la práctica. Por ejemplo, la relación ponderal catalizador ácido de tipo agregado/materia de fibra vegetal puede estar dentro del intervalo de 1: 1 a 1:4, típicamente es de 1:1.

No hay un límite práctico de la duración de la etapa de hidrólisis. La duración se puede fijar apropiadamente

5 teniendo en cuenta la forma de la materia de fibra vegetal a usar, la relación entre la materia de fibra vegetal y el comportamiento catalítico del catalizador ácido de tipo agregado, la temperatura de reacción, la presión de reacción, etc. En la etapa de hidrólisis, la viscosidad de la mezcla que contiene el catalizador ácido de tipo agregado y la materia de fibra vegetal es alta y, por tanto, un método de agitación ventajoso es, por ejemplo, usar un molino de bolas calentado. Pero se puede usar un agitador común.

10 Se describirá seguidamente una segunda realización de la invención que se refiere a un procedimiento para separar el sacárido, que en su mayor parte es glucosa, producido en la etapa de hidrólisis y el catalizador ácido de tipo agregado. Específicamente, se describirá un procedimiento en el que se hidroliza materia de fibra vegetal que contiene celulosa o hemicelulosa usando un catalizador ácido de tipo agregado para producir sacárido, que en su mayor parte es glucosa, y luego se separa el sacárido producido del catalizador ácido de tipo agregado usado.

15 A causa de que el catalizador ácido de tipo agregado y el sacárido producido son solubles en agua, cuando está presente una cantidad de agua suficiente, la mezcla resultante de la etapa de hidrólisis se obtiene en un estado en el que el residuo de la materia de fibra vegetal (celulosa sin reaccionar, etc.) está incluido como ingrediente sólido, mientras que el catalizador ácido de tipo agregado y el sacárido están ambos disueltos. Parte del sacárido producido por hidrólisis está precipitada como sólido.

20 Estudios realizados por los presentes inventores han revelado que un catalizador ácido de tipo agregado presente solubilidad en el disolvente orgánico en el que difícilmente se disuelve o no se disuelve el sacárido, que en su mayor parte es glucosa. Por ello es posible separar el sacárido y el catalizador ácido de tipo agregado usando el disolvente orgánico que es un mal disolvente de sacáridos y un buen disolvente de los catalizadores ácido de tipo agregado. Por ejemplo, el sacárido se precipita añadiendo una cantidad suficiente del disolvente orgánico descrito a la mezcla (denominada aquí también "mezcla de hidrólisis") del catalizador ácido de tipo agregado, el sacárido y el residuo obtenido después de la etapa de hidrólisis, para poner en contacto mutuo el disolvente orgánico y el residuo de la materia de fibra vegetal, con lo que se separan como sólidos el sacárido y el residuo de la materia de fibra vegetal, incluida la celulosa sin reaccionar. Entre tanto se obtiene el catalizador ácido de tipo agregado en forma de una solución de un disolvente orgánico en el que está disuelto el catalizador ácido de tipo agregado. Aunque la mayor parte del sacárido producido por la hidrólisis está precipitado en estado sólido, parte del sacárido está disuelto en estado de solución. Por precipitación con el disolvente orgánico del sacárido disuelto es posible separar el sacárido disuelto junto con el sacárido precipitado durante la hidrólisis a partir de la mezcla y, por tanto, es posible mejorar el rendimiento del sacárido.

30 No hay limitación particular en cuanto al disolvente orgánico antes descrito siempre que el disolvente orgánico tenga características disolventes tales que sea un buen disolvente de catalizadores ácido de tipo agregado y un mal disolvente del sacárido. Con el fin de precipitar eficientemente el sacárido, la solubilidad del sacárido en el disolvente orgánico puede ser igual o inferior a 0,6 g/100 ml o, en particular, igual o inferior a 0,06 g/100 ml. Con el fin de precipitar eficientemente sólo el sacárido, la solubilidad del ácido de tipo agregado en el disolvente orgánico debe ser igual o superior a 20 g/100 ml o, en particular, igual o superior a 40 g/100 ml.

40 Específicamente, entre tales disolventes orgánicos figuran alcoholes tales como etanol, metanol o n-propanol, éteres tales como dietil éter o diisopropil éter, por ejemplo. Se puede usar alcohol y éter, entre otros, etanol y dietil éter. El dietil éter es un disolvente óptimo para separar sacárido y un catalizador ácido de tipo agregado porque un sacárido, tal como glucosa, es insoluble en dietil éter y el ácido de tipo agregado es muy soluble en dietil éter. El etanol es otro disolvente óptimo porque un sacárido tal como glucosa es difícilmente soluble en etanol y el catalizador ácido de tipo agregado es muy soluble en etanol. El dietil éter es ventajoso en comparación con el etanol en cuanto a la destilación. El etanol es ventajoso en cuanto a que la disponibilidad del etanol es mayor que la del dietil éter.

45 La cantidad a usar del disolvente orgánico varía dependiendo de las características disolventes del disolvente orgánico respecto al sacárido y el catalizador ácido de tipo agregado y la cantidad de agua contenida en la mezcla de hidrólisis. Así, la cantidad a usar del disolvente orgánico se puede determinar apropiadamente de manera que sea la suficiente para precipitar eficientemente el sacárido producido sin desperdicio, que sea la posible para disolver el catalizador ácido de tipo agregado contenido en la parte de sacárido que está solidificado, rompiendo el sacárido solidificado.

50 La temperatura en la etapa de separación puede estar en el intervalo entre temperatura ambiente y 60°C, aunque dependiendo del punto de ebullición del disolvente orgánico. En la etapa de separación no hay limitación particular en cuanto al procedimiento de poner en contacto entre sí la mezcla de hidrólisis y el disolvente orgánico, más específicamente, el procedimiento para añadir el disolvente orgánico a la mezcla de hidrólisis y el procedimiento de agitación de la mezcla de hidrólisis y el disolvente orgánico, por ejemplo; se puede usar un procedimiento empleado comúnmente. Desde el punto de vista de la eficiencia en la recogida del ácido de tipo agregado, un

procedimiento de agitación preferido se uno en el que la agitación y/o la ruptura se realizan usando un molino de bolas o similar.

Además, los presentes inventores han encontrado que, cuando el catalizador ácido de tipo agregado contiene una gran cantidad de agua de cristalización (la cantidad de agua de cristalización es mayor que la cantidad de agua de cristalización normal, por ejemplo) en la etapa de separación, el agua en exceso no está coordinada al ácido de tipo agregado y mezclada en el disolvente orgánico, y el sacárido, que es el producto, está disuelto en el agua mezclada en el disolvente orgánico. Cuando el agua está mezclada en el disolvente orgánico en el que está disuelto el catalizador ácido de tipo agregado y el sacárido está disuelto en el agua, se reduce el rendimiento del sacárido.

Así, con el fin de minimizar la reducción del rendimiento de sacárido, la cantidad total de agua de cristalización contenida en la totalidad de catalizador ácido de tipo agregado presente en el sistema de reacción puede ser igual o inferior a la cantidad normal de agua de cristalización en la etapa de separación descrita antes. Experimentos realizados por los inventores han confirmado que, cuando la cantidad de agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado presente en el sistema de reacción es igual o inferior a la cantidad normal de agua de cristalización, el sacárido, que en su mayor parte es glucosa, está impedido de disolverse en el agua que no está coordinada al ácido de tipo agregado y mezclada en el disolvente orgánico (véase Fig. 4). "El agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado presente en el sistema de reacción es igual o inferior a la cantidad normal de agua de cristalización" significa aquí que la cantidad de agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado es igual o inferior a la cantidad de agua de cristalización cuando el agua de cristalización presente en el sistema de reacción en la etapa de separación está uniformemente incorporada por la totalidad del catalizador ácido de tipo agregado como agua de cristalización.

Entre los ejemplos del procedimiento de control de la cantidad de agua del sistema de reacción en la etapa de separación figura un procedimiento en el que el agua de la mezcla de hidrólisis se evapora por liberación del estado cerrado del sistema de reacción y calentamiento, y un procedimiento en el que se añade un agente desecador o similar a la mezcla de hidrólisis para eliminar el agua de la mezcla de hidrólisis. Cuando se usa el procedimiento de evaporación indicado, es posible usar el postcalentamiento debido a la temperatura de reacción en la etapa de hidrólisis, lo que da por resultado una excelente eficiencia energética y, además, no es necesaria la etapa de separación del agente desecador o similar.

Así, en la etapa de separación, cuanto menor es la cantidad de agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado es tanto mejor, y la cantidad óptima de agua de cristalización puede diferir de la de la etapa de hidrólisis que requiere la temperatura de la reacción de hidrólisis, la conversión, la selectividad de un producto, etc., a tener en cuenta. Consecuentemente, la cantidad de agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado se puede regular antes de la etapa de hidrólisis teniendo en cuenta la eficiencia de separación del sacárido y el catalizador ácido de tipo agregado en la etapa de separación, o la cantidad de agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado se puede controlar para que sea la necesaria entre la etapa de hidrólisis y la etapa de separación, descritas antes.

En la etapa de separación se obtiene un precipitado de sacárido como sólidos junto con el residuo de la materia de fibra vegetal, etc. y, al mismo tiempo, una solución de disolvente orgánico en la que está disuelto el catalizador ácido de tipo agregado. Ésta se separa luego en sólidos y una solución de disolvente orgánico por un procedimiento tal como filtración. Los sólidos que contienen sacárido se pueden separar más en una solución acuosa de sacárido y sólidos tales como residuos añadiendo agua, utilizando la solubilidad del sacárido en agua y la insolubilidad de los residuos en agua. Por otra parte, la solución de disolvente orgánico que contiene el catalizador ácido de tipo agregado es puede separar en el catalizador ácido de tipo agregado y la solución de disolvente orgánico por un método de separación comúnmente usado tal como evaporación. Así, el catalizador ácido de tipo agregado se puede separar del producto, los residuos, etc. y recogerlo después de ser utilizado como catalizador para hidrólisis de celulosa y, además, es posible también reutilizar el catalizador ácido de tipo agregado como catalizador para hidrolizar materia de fibra vegetal que contiene celulosa.

En el supuesto de que en la etapa de separación se mezcla en el disolvente orgánico un exceso de agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado, se disuelve sacárido en el agua y el sacárido se transfiere a la fase de disolvente orgánico con el catalizador ácido de tipo agregado. En este caso, es posible precipitar el sacárido en la solución de disolvente orgánico reduciendo la cantidad de agua en la solución de disolvente orgánico en la que está disuelto el catalizador ácido de tipo agregado. Específicamente, el catalizador ácido cluster se puede deshidratar de manera que todo el catalizador ácido de tipo agregado disuelto en la solución de disolvente orgánico contenga agua de cristalización cuya cuantía es igual o inferior a la cantidad normal de agua de cristalización. Esto es porque es posible impedir que el sacárido, que en su mayor parte es glucosa, se disuelva en el agua, que incluye las moléculas de agua que no se pueden coordinar al catalizador ácido de tipo

agregado, mezclada en el disolvente orgánico cuando la cantidad de agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado es igual o inferior a la cantidad normal de agua de cristalización según se ha descrito antes.

5 No hay una limitación particular del método para deshidratar el catalizador ácido de tipo agregado contenido en una solución de disolvente orgánico y entre los ejemplos del procedimiento figuran un método en el que se añade a la solución de disolvente orgánico una cantidad apropiada de un agente desecador tal como cloruro cálcico anhidro o gel de sílice. Cuando se usa un agente desecador, sin embargo, se requiere otra etapa de eliminación del agente desecador.

10 Otro ejemplo es un método en el que se usa como agente desecador el catalizador ácido de tipo agregado cuyo grado de contenido de agua de cristalización ((la cuantía de agua de cristalización)/(cantidad normal de agua de cristalización contenida) x 100%) es igual o inferior a 70%, en particular igual o inferior a 30%. Es posible reducir la cantidad de agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado por debajo de la cantidad normal de agua de cristalización añadiendo el catalizador ácido de tipo agregado en estado seco para aumentar la cantidad del catalizador ácido de tipo agregado contenido en la solución de disolvente orgánico. Además, el catalizador ácido de tipo agregado usado como agente desecador se puede separar y recoger junto con el catalizador ácido de tipo agregado usado como catalizador de hidrólisis. Luego se puede separar de la solución de disolvente orgánico el sacárido de la solución de disolvente que se ha precipitado por deshidratación y recogerlo por un procedimiento comúnmente utilizado, tal como decantación o filtración.

20 Se ha descrito principalmente como ejemplo de procedimiento de separación de un catalizador ácido de tipo agregado y el sacárido un método en el que se usa la diferencia entre la solubilidad del catalizador ácido de tipo agregado y el sacárido. Sin embargo, a causa de que hay una diferencia entre los tamaños de las moléculas (el poliheteroácido, que es un ejemplo representativo de catalizador ácido de tipo agregado, tiene un diámetro de aproximadamente 2 mm y la glucosa tiene un diámetro de aproximadamente 0,7 mm), es posible también usar los efectos del tamizado molecular tal como zeolita MFI y zeolita β , que tienen anillos de oxígeno de 10 miembros, y mordenita, que tiene anillos de oxígeno de 12 miembros.

25 En los experimentos descritos más adelante, la medida de D-(+)-glucosa y D-(-)-glucosa se realizó por el método de detección fluorescente después de marcar usando cromatografía de líquidos de alta resolución (HPCL).

30 Se describirá un experimento que concierne a la relación entre la temperatura de fusión aparente y el contenido de agua de cristalización en el ácido de tipo agregado (poliheteroácido). Se estudiaron durante el calentamiento las temperaturas de fusión aparentes de los ácidos fosfowolfrámicos ($H_3[PW_{12}O_{40}].nH_2O$), que tienen diferentes contenidos de agua de cristalización. Los resultados se muestran en la Fig. 2. El contenido de agua de cristalización del ácido fosfowolfrámico se reguló por secado de X (el grado de contenido de agua de cristalización es 75%) e Y (el grado de contenido de agua de cristalización es 100%) por calentamiento de estos materiales, o por vertido de agua sobre los mismos. El grado de contenido de agua de cristalización se supone que es 100% cuando el número de moléculas de agua de cristalización es 30 ($n=30$). Como se muestra en la Fig. 2, se ha encontrado que, cuanto más alto es el contenido de agua de cristalización en el poliheteroácido, más baja es la temperatura de fusión aparente (temperatura de pseudofusión) del poliheteroácido.

40 (Ejemplo 1). Como se define seguidamente, la conversión de celulosa y la selectividad para la producción de glucosa se midieron a varias temperaturas de la reacción de hidrólisis (temperatura de pseudofusión: 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C). Primeramente se mezclaron 1 kg de ácido fosfowolfrámico (el grado de contenido de agua de cristalización era de 160%; el diámetro era de aproximadamente 2 mm) y 0,5 kg (peso seco) de celulosa y la mezcla se puso en un recipiente cerrado (puesto en una placa caliente) y se calentó. El ácido fosfowolfrámico se llevó al estado pseudofundido, agitable a aproximadamente 40°C. Luego se calentó la mezcla a las respectivas temperaturas (50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C) y luego se agitó y sometió a la reacción de hidrólisis durante tres horas.

45 Después de que la temperatura cayera a temperatura ambiente se añadieron a la mezcla 3 litros de etanol, en el recipiente cerrado, de ácido fosfowolfrámico que se había llevado del estado pseudofundido al estado sólido, el sacárido, del que la mayor parte era glucosa, que se había producido por hidrólisis de celulosa, y la fibra (incluida la materia transformada), tal como lignina, y luego se agitó la mezcla durante 30 minutos. Aunque el ácido fosfowolfrámico se había disuelto en el etanol añadido, el sacárido no se disolvió en el etanol y se obtuvo como precipitado junto con la fibra.

50 El sacárido precipitado y la fibra se filtraron para separar etanol y un precipitado (sacárido y fibra). Luego se añadieron al precipitado 1,5 litros de agua y se agitó durante 30 minutos para disolver el sacárido, y la solución resultante se filtró nuevamente para separar una solución acuosa de sacárido en la que el sacárido se había

disuelto y fibra (celulosa sin reaccionar). Por otra parte, se destiló la solución de etanol para separar etanol y ácido fosfowolfrámico.

La conversión R y el rendimiento η de la glucosa a las respectivas temperaturas de reacción se muestran en la Fig. 3. Como se puede ver en la Fig. 3, la conversión de celulosa aumenta a medida que aumenta la temperatura de reacción. Por otra parte, aunque el rendimiento de glucosa aumenta de 50°C a 60°C como en el caso de la conversión de celulosa, el rendimiento alcanza el pico a 70°C y disminuye con la temperatura. Se ha encontrado así que, en estas condiciones del experimento, se produce glucosa con alta selectividad entre 50°C y 60°C, mientras que las reacciones que no son la de producción de glucosa transcurren entre 70°C y 90°C. Es concebible que este resultado varíe dependiendo de la forma de la reacción y el modo de operación, etc., y se puede decir que la optimización de los aparatos usados es también importante con el fin de obtener un rendimiento y una selectividad altos,

(Ejemplo 2). Se pulverizó bagazo con un pulverizador de polvo cuyo tamaño de partícula era de aproximadamente 10 micrómetros y se mezclaron 0,3 kg (peso seco) de este polvo y 1 kg de ácido fosfowolfrámico (el contenido de agua de cristalización era desconocido; el diámetro era de aproximadamente 2 nm), se puso la mezcla en un recipiente cerrado y se calentó. El ácido fosfowolfrámico se puso en estado pseudofundido, agitable, en torno a 40°C. La mezcla se calentó a aproximadamente 50°C y luego se agitó durante 3 horas.

Después de que la temperatura cayera a la temperatura ambiente, se añadieron a la A mezcla 3 litros de etanol. En el recipiente cerrado, de ácido fosfowolfrámico que se había pasado del estado pseudofundido a estado sólido, el sacárido, del que la mayor parte era glucosa, que se había producido por hidrólisis de celulosa, y la fibra (incluida la materia transformada), tal como lignina, y la mezcla A se agitó luego durante 30 minutos. Aunque el ácido fosfowolfrámico se había disuelto en el etanol añadido, el sacárido no se había disuelto en el etanol añadido y se obtuvo como precipitado junto con la fibra.

Se filtraron el sacárido precipitado y la fibra para separar una solución de etanol y un precipitado (sacárido y fibra) Luego se añadió al precipitado 1 litro de agua destilada y se agitó durante 30 minutos para disolver el sacárido, y la solución resultante se volvió a filtrar para separar una solución acuosa de sacárido en la que estaba disuelto el sacárido, y la fibra (celulosa sin reaccionar). Por otra parte, se destiló la solución de etanol para separar el etanol y el ácido fosfowolfrámico. Se obtuvieron 0,20 kg de glucosa y 0,06 kg de xilosa.

(Ejemplo 3). Se comprimieron virutas de madera, se sometieron a un proceso con vapor de agua durante 2 horas y luego se pulverizó a polvo de un tamaño de partícula de aproximadamente diez alguno más micrómetros, y se mezclaron 0,3 kg (peso seco) de este polvo y aproximadamente 1 kg de ácido fosfowolfrámico (cuyo contenido de agua de cristalización se desconocía), se puso la mezcla en un recipiente cerrado y se calentó. El ácido fosfowolfrámico se llevó al estado pseudofundido, agitable en torno a 40°C. La mezcla se calentó a aproximadamente 70°C y luego se agitó durante 3 horas. Seguidamente, de manera similar a la usada en el Ejemplo 2, se recogió el ácido fosfowolfrámico y se separaron el sacárido producido y la celulosa sin reaccionar. Se obtuvieron 0,21 kg de glucosa y 0,07 kg de xilosa.

(Ejemplo 4) Como en el caso de la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa nº. 2001-240411 (JP-A-2001-240411), se preparó un tubo de alúmina porosa con una membrana de mordenita formada en su lado exterior. Se diluyó con un litro de agua destilada una mezcla A obtenida de manera similar a la usada en el Ejemplo 2, se introdujo en el tubo y se mantuvo durante 1 hora con una presión de 2 MPa aplicada en el tubo. Mientras que se realizaba esto, el tubo se sumergió en 1 litro de agua destilada.

Una hora más tarde, se tomó una muestra del agua en la que se sumergió el tubo y se sometió a cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). Se confirmó que el agua contenía D-(+)-glucosa y D-(+)-xilosa. Entre tanto se tomó una muestra del líquido del tubo y se analizó por HPLC. El resultado confirmó que la concentración de sacárido había disminuido. Se repitió el proceso anterior hasta que la concentración de sacárido (glucosa y xilosa) en el líquido del tubo bajó a una décima parte de la concentración inicial. Entretanto, se recogió como ácido fosfowolfrámico sólido el ácido fosfowolfrámico que se había dejado en el agua del tubo.

(Ejemplo 5). Primeramente se prepararon mezclas en las que se mezclaron ácidos fosfowolfrámicos con varios contenidos de agua de cristalización (véase Fig. 4) y glucosa en una proporción de 2:1 ((ácido fosfowolfrámico)/(glucosa), (relación ponderal). Para el ácido fosfowolfrámico cuyo grado de contenido de agua de cristalización era igual a 100% o mayor, el agua de cristalización contenida en el ácido fosfowolfrámico se reguló añadiendo una cantidad apropiada de agua a la mezcla según era necesario, de manera que el ácido fosfowolfrámico de la mezcla tuviera un contenido deseado de agua de cristalización, después de mezclar el ácido fosfowolfrámico y la glucosa. Por otra parte, para el ácido fosfowolfrámico cuyo grado de contenido de agua de cristalización era inferior a 100%, se calentó el ácido fosfowolfrámico y se deshidrató por adelantado. La cantidad de agua contenida en el

ácido fosfowolfrámico después de deshidratación se midió por análisis termogravimétrico (ATG). Seguidamente se añadió etanol deshidratado a la mezcla de ácido fosfowolfrámico y glucosa siendo la relación en peso de etanol a ácido fosfowolfrámico 100/30. Después de haber agitado y mezclado bien la mezcla se separaron los sólidos, incluida la glucosa precipitada, obteniéndose una solución de etanol. Se analizó y midió la cantidad de glucosa en esta solución de etanol por el procedimiento de detección fluorescente después de marcado usando HPLC para calcular la pérdida que indica la relación de la cantidad de glucosa que se dejó en la solución de etanol y no pudo separarse. Estos resultados se muestran en la Fig. 4.

La Fig. 4 muestra que, cuando el grado de contenido de agua de cristalización contenida en el catalizador ácido de tipo agregado es igual o inferior a la cantidad normal de agua de cristalización, es posible minimizar la reducción del rendimiento de sacárido causada por disolución de sacárido en agua que no está coordinada al ácido de tipo agregado y mezclada en el disolvente orgánico cuando el ácido de tipo agregado y el sacárido se separan precipitando el sacárido usando disolvente orgánico.

(Ejemplo 6). Se puso por adelantado agua destilada en un recipiente cerrado y se elevó la temperatura del agua destilada a una temperatura de reacción predeterminada (60°C) para saturar el interior del recipiente con vapor de agua y causar que el vapor de agua se uniera al lado interior del recipiente. Seguidamente se mezcló 1 kg de ácido fosfowolfrámico cuyo contenido de agua de cristalización se había medido antes y 0,5 kg (peso seco) de celulosa y se puso la mezcla en el recipiente cerrado. Además se añadió agua destilada (55,6 g) en una cantidad igual a la cantidad igual a la cantidad en que el agua del sistema de reacción es deficitaria respecto a la suma de la cantidad de agua (158 g) que se requiere para llevar el ácido fosfowolfrámico al estado pseudofundido a la temperatura de reacción de 60°C y la cantidad de agua (55,5 g) requerida para hidrolizar celulosa en glucosa.

Cuando se calentó luego el recipiente cerrado, el ácido fosfowolfrámico se llevó al estado pseudofundido de aproximadamente 40°C y se llevó a un estado en el que la mezcla del recipiente se podía agitar, aproximadamente 50°C. La mezcla se calentó más a 60°C y se agitó a 60°C durante 1,5 horas. Se paró el calentamiento y la mezcla se enfrió a aproximadamente 40°C. Luego se añadieron 6 litros de etanol, se agitó la mezcla durante 60 minutos para disolver el ácido fosfowolfrámico en el etanol y se precipitó el sacárido junto con la fibra (celulosa sin reaccionar).

Seguidamente se filtró el precipitado, se añadió 1 litro de agua destilada al precipitado separado y la mezcla se agitó durante 15 minutos para disolver el sacárido. La mezcla se filtró nuevamente para separar una solución acuosa de sacárido y la fibra. Por otra parte, se destiló la solución de etanol para separar etanol y ácido fosfowolfrámico. La conversión R fue de 67% y el rendimiento η de glucosa 60%.

(Ejemplo 7). En un recipiente cerrado se mezcló 1 kg de ácido fosfowolfrámico cuyo grado de contenido de agua de cristalización era 100%, señalado con Y en la Fig. 2, con 0,5 kg (peso seco) de celulosa y se añadió agua destilada (55,6 g) de manera que hubiera el agua requerida para hidrolizar 0,5 kg de celulosa en glucosa. Cuando se calentó esta mezcla, el ácido fosfowolfrámico se llevó al estado pseudofundido en torno a 50°C, y se llevó a un estado en el que se podía agitar, en torno a 60°C. La mezcla se agitó durante 1,5 horas manteniendo la mezcla a 60°C.

Posteriormente, de manera similar a la usada en el Ejemplo 6, se recogió el ácido fosfowolfrámico y se separaron el sacárido producido y la celulosa sin reaccionar. La conversión R fue de 68% y el rendimiento η de glucosa fue de 63%.

(Ejemplo 8). En un recipiente cerrado se mezcló 1 kg de ácido fosfowolfrámico cuyo grado de contenido de agua de cristalización era 75%, señalado con X en la Fig. 2, con 0,5 kg (peso seco) de celulosa y se añadió agua destilada (55,6 g) de manera que hubiera el agua requerida para hidrolizar 0,5 kg de celulosa en glucosa. Cuando se calentó esta mezcla, el ácido fosfowolfrámico se llevó al estado pseudofundido incluso cuando la mezcla se calentó a 50°C, La mezcla se calentó gradualmente a un estado pseudofundido en torno a 80°C y se llevó a un estado en el que se podía agitar, a 90°C. La mezcla se agitó más durante 1,5 horas manteniendo la mezcla a 90°C.

Posteriormente, de manera similar a la del Ejemplo 6, se recogió el ácido fosfowolfrámico y se separaron el sacárido producido y la celulosa sin reaccionar. La conversión R fue de 96% y el rendimiento η de glucosa fue de 72%. El rendimiento calculado de xilosa fue 7%. Aunque se obtuvo una conversión muy alta, de 96%, la pérdida en la producción de glucosa, que fue la sustancia obtenida, fue de 28%. Este resultado demuestra que la cantidad de agua de cristalización contenida en el ácido fosfowolfrámico usado en el Ejemplo 8 era inferior a de la usada en el Ejemplo 7, y es necesario fijar la temperatura de reacción más alta que la del Ejemplo 5 con el fin de llevar el ácido fosfowolfrámico al estado pseudofundido, e indica por esta razón que aunque la conversión fue alta, la selectividad para la producción de glucosa mediante hidrólisis fue menor y que aumentó la cantidad de otros subproductos producidos.

5 (Ejemplo 9). Se realizó un experimento de acuerdo con un esquema representado en la Fig. 5. Específicamente, de manera similar a la usada en el Ejemplo 6, se preparó una mezcla agitando celulosa, ácido fosfowolfrámico y agua destilada en un recipiente cerrado a 60°C durante 1,5 horas. Luego se abrió el recipiente cerrado manteniendo la temperatura a 60°C para eliminar el agua del recipiente. La temperatura se mantuvo a 60°C durante un rato incluso después de que hubiera solidificado el líquido en el recipiente; luego se paró el calentamiento. Seguidamente, de manera similar a la usada en el Ejemplo 6, se recogió el ácido fosfowolfrámico y se separaron el sacárido producido y la celulosa sin reaccionar. La conversión fue de 67% y el rendimiento η de glucosa fue de 67%. Esto es, se recogió casi el 100% de la glucosa producida.

10 El resultado revela que es posible impedir que la glucosa se disuelva en el agua que no está coordinada al ácido fosfowolfrámico y mezclada en etanol y mejorar así el rendimiento de glucosa, por eliminación de agua en el sistema de reacción para reducir la cantidad de agua de cristalización contenida en el ácido fosfowolfrámico a un nivel por debajo la cantidad normal de agua de cristalización antes de la etapa de separación del ácido fosfowolfrámico del sacárido y la fibra añadiendo etanol.

15 (Ejemplo 10). De manera similar a la usada en el Ejemplo 4, se preparó una mezcla agitando celulosa, ácido fosfowolfrámico y agua destilada en un recipiente cerrado a 60°C durante 1,5 horas. Seguidamente se añadió una cantidad predeterminada (3 litros) de etanol manteniendo la temperatura a 60°C y la mezcla se agitó durante 30 minutos. A continuación se redujo la temperatura a en torno a la temperatura ambiente y se añadió un agente desecador (cloruro cálcico anhidro en partículas) empaquetado en una bolsa para eliminar agua del recipiente. Precipitó polvo de glucosa y el ácido fosfowolfrámico se mantuvo disuelto en etanol. De manera similar a la del
20 Ejemplo 6, se separaron el ácido fosfowolfrámico y el sacárido. La conversión R fue de 67% y el rendimiento de glucosa fue de 67%. Se recogió casi el 100% de la glucosa producida.

25 Como en el caso del Ejemplo 9 antes descrito, este resultado demuestra que es posible impedir que la glucosa se disuelva en el agua que no está coordinada al ácido fosfowolfrámico y mezclada en etanol y mejorar así el rendimiento de glucosa, por eliminación de agua en el sistema de reacción para reducir la cantidad de agua de cristalización contenida en el ácido fosfowolfrámico a un nivel por debajo de la cantidad normal de agua de cristalización antes de la etapa de separación del ácido fosfowolfrámico del sacárido y la fibra añadiendo etanol. El agua del sistema de reacción se evaporó usando el calor desprendido en la hidrólisis de la celulosa en el Ejemplo 9 antes descrito, mientras que la cantidad de agua del sistema de reacción se reguló añadiendo un agente desecador y dejándolo para absorber agua en el Ejemplo 10.

30 Si bien la invención se ha descrito por referencia a realizaciones ejemplares de la misma, ha de entenderse que la invención no está limitada a las realizaciones o construcciones descritas. Por el contrario, la invención abarca varias modificaciones y ordenamientos equivalentes. Además, si bien diversos elementos de la realizaciones ejemplares se muestran en varias combinaciones y configuraciones, también están dentro del espíritu y el alcance de la invención otras combinaciones y configuraciones, que incluyen más elementos o menos elementos, o sólo un
35 elemento.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal, en el que la materia que contiene celulosa se hidroliza para producir sacárido, que en su mayor parte es glucosa, procedimiento que se caracteriza porque se usa como catalizador de la hidrólisis de celulosa un ácido de tipo agregado pseudofundido.
- 5 2. El procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la hidrólisis de celulosa se realiza a 140°C o menos en condiciones de presión entre la presión atmosférica y 1 MPa.
3. El procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la hidrólisis de celulosa se realiza a 120°C o menos, preferiblemente a 100°C o menos.
- 10 4. El procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que;
- (a) la relación ponderal entre el materia de fibra vegetal y el ácido de tipo agregado está dentro del intervalo de 1:1 a 1:4, y/o
- (b) la cantidad de agua en un sistema de reacción de hidrólisis es igual o mayor que la suma de (i) la cantidad de agua de cristalización requerida para llevar todo el ácido de tipo agregado en el sistema de reacción de hidrólisis al estado pseudofundido en las condiciones de temperatura para hidrólisis, y (ii) la cantidad de agua requerida para hidrolizar toda la celulosa del sistema de reacción de hidrólisis a glucosa.
- 15 5. El procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el ácido de tipo agregado es un poliheteroácido y, preferiblemente, en el que el poliheteroácido es uno seleccionado entre el grupo constituido por ácido fosfowolfrámico, ácido silicowolfrámico y ácido fosfomolibdico.
- 20 6. El procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el poliheteroácido tiene una estructura de Keggin o una estructura de Dawson.
7. El procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que además comprende:
- 25 precipitar el sacárido usando un disolvente orgánico después de producir glucosa, y separar el sacárido incluido el sacárido solidificado durante la hidrólisis y el sacárido precipitado de los residuos y el ácido de tipo agregado.
8. El procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la solubilidad del sacárido respecto al disolvente orgánico es igual o inferior a 0,6 g/100 ml, preferiblemente igual o inferior a 0,06 g/100 ml.
- 30 9. El procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la solubilidad del ácido de tipo agregado respecto al disolvente orgánico es igual o superior a 20 g/100 ml, preferiblemente igual o superior a 40 g/100 ml.
- 35 10. El procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que como disolvente orgánico se usa al menos uno seleccionado entre disolventes éter o disolventes alcohol y, preferiblemente, en el que el disolvente orgánico es etanol o dietil éter.
11. El procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que
- (a) se controla la cantidad de agua en un sistema de reacción de separación de sacárido de manera que la totalidad del ácido de tipo agregado del sistema de separación de sacárido contenga agua de cristalización cuya cantidad sea igual o inferior a la cantidad normal de agua de cristalización, o
- 40 (b) después de separado el sacárido, se deshidrata el ácido de tipo agregado de manera que la totalidad del ácido de tipo agregado del disolvente orgánico contenga agua de cristalización cuya cantidad sea igual o inferior a la cantidad normal de agua de cristalización.
- 45 12. El procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal de acuerdo con la reivindicación 11 (b), en el que se usa como agente desecador un ácido de tipo agregado que contiene agua de cristalización cuya cantidad es

igual o inferior a la cantidad normal de agua de cristalización para deshidratar el ácido de tipo agregado.

13. El procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el grado de contenido de agua de cristalización del ácido de tipo agregado como agente desecador es igual o inferior a 70%, preferiblemente igual o inferior a 30%.

5 14. El procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, que además comprende separar el ácido de tipo agregado disuelto en el disolvente orgánico del disolvente orgánico y, preferiblemente, en el que el ácido de tipo agregado separado del disolvente orgánico se reutiliza como catalizador de la hidrólisis de celulosa contenida en materia de fibra vegetal.

10 15. El procedimiento de transformación de materia de fibra vegetal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la materia de fibra vegetal es biomasa basada en celulosa.

FIG. 1A

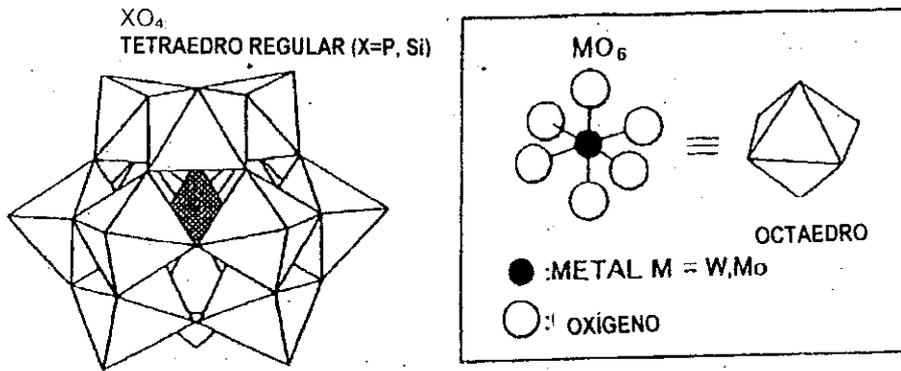


FIG. 1B

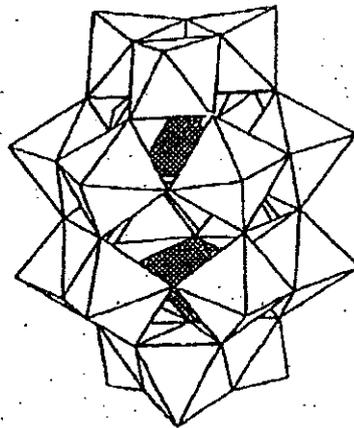


FIG. 2

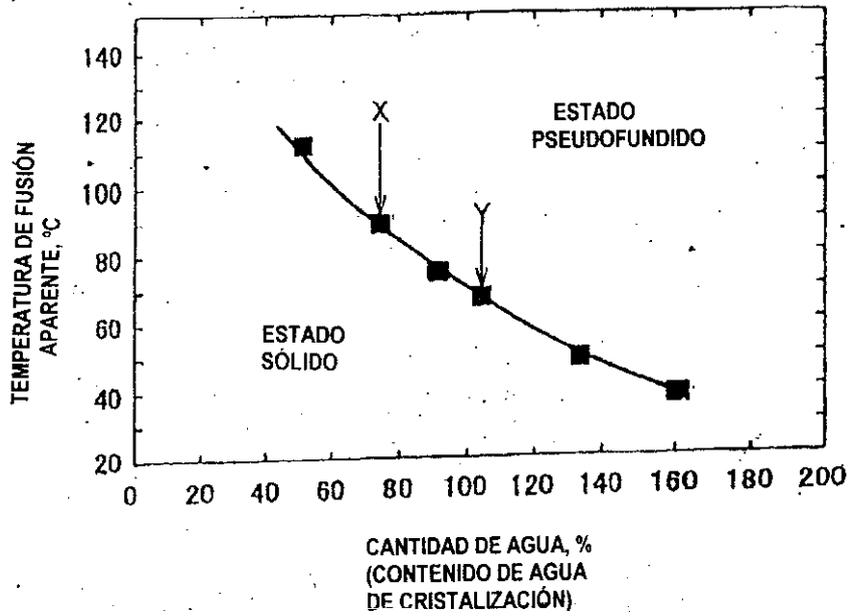


FIG. 3

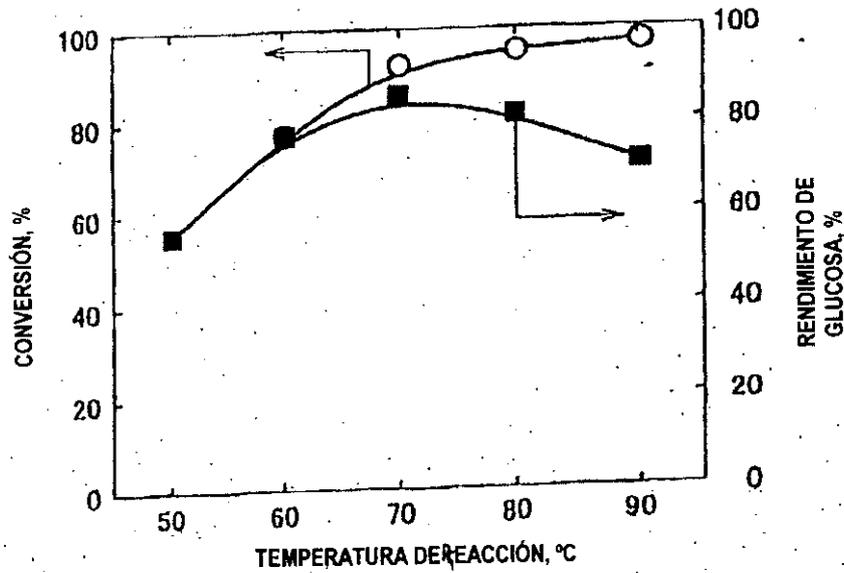
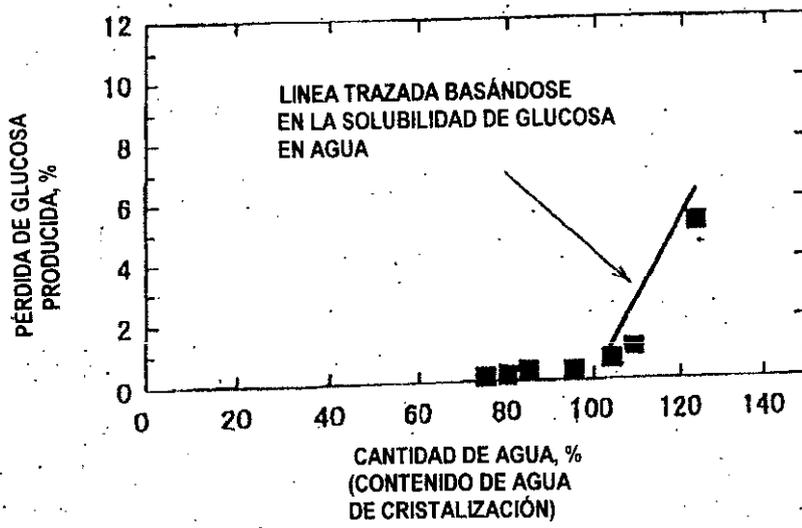


FIG. 4



5

10

FIG. 5

