(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 397 767**

(51) Int. Cl.:
C13K 1/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2009** **E 09757874 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012** **EP 2294229**

(54) Título: **Procedimiento de glicosilación y separación de material fibroso vetetal**

(30) Prioridad:

03.06.2008 JP 2008145741

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2013

(73) Titular/es:

TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1 Toyota-cho
Toyota-shi, Aichi-ken, 471-8571 , JP

(72) Inventor/es:

TAKESHIMA, SHINICHI y
KIKUCHI, TAKESHI

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 397 767 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 glicosilación y separación de material fibroso vegetal.

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de producción de un sacárido que incluye principalmente glucosa, mediante la glicosilación de un material fibroso vegetal y la separación del sacárido obtenido.

2. Descripción de la técnica relacionada

Se ha sugerido la producción de un sacárido que incluye principalmente glucosa o xilosa, a partir de un material vegetal, que es una biomasa, tal como celulosa o hemicelulosa, degradando residuos de caña de azúcar exprimida (bagazo) o virutas de madera, y usando, de manera eficaz, el sacárido producido como alimento o combustible, y este procedimiento ha sido puesto en práctica. En particular, ha llamado la atención una tecnología mediante la cual un monosacárido obtenido mediante la degradación de fibras vegetales es fermentado para producir un alcohol, tal como etanol, como combustible. Hasta la fecha, se han sugerido una diversidad de procedimientos para producir un sacárido, tal como glucosa, mediante la degradación de celulosa o hemicelulosa (por ejemplo, la publicación de solicitud de patente Japonesa No. 8-299000 (JP-A-8-299000), la publicación de solicitud de patente Japonesa No. 2006 -149343 (JP-A-2006-149343), la publicación de solicitud de patente Japonesa No. 2006-129735 (JP-A-2006-129735), y la publicación de solicitud de patente Japonesa No. 2002-59118 (JP-A-2002-59118)), y un procedimiento típico incluye la hidrolización de celulosa usando ácido sulfúrico, tal como ácido sulfúrico diluido o ácido sulfúrico concentrado o ácido clorhídrico (JP-A-8-299000). También están disponibles un procedimiento en el que se usa la enzima celulasa (JP-A-2006-149343), un procedimiento en el que se usa un catalizador sólido, tal como carbón activado o zeolita, (JP-A-2006-129735), y un procedimiento en el que se usa agua caliente a presión (JP-A-2002 -9118).

Sin embargo, un problema asociado con el procedimiento en el que la celulosa es degradada usando un ácido, tal como ácido sulfúrico, es que el ácido que sirve como catalizador y el sacárido producido son difíciles de separar de la mezcla de la reacción de hidrólisis obtenida mediante hidrólisis. Esto es debido a que la glucosa, que es el componente principal del producto de la hidrólisis de celulosa, y el ácido, que sirve como un catalizador de hidrólisis, son ambos solubles en agua. La eliminación del ácido, mediante neutralización o intercambio iónico, de la mezcla de reacción de hidrólisis no sólo es engorrosa y costosa, sino que también es difícil eliminar completamente el ácido y, frecuentemente, el ácido permanece en el proceso de fermentación para etanol. Como resultado, incluso cuando el pH está optimizado desde el punto de vista de la actividad de la levadura en el procedimiento de fermentación para etanol, la concentración de sal aumenta, reduciendo, de esta manera, la actividad de la levadura y reduciendo la eficacia de la fermentación.

En particular, cuando se usa ácido sulfúrico concentrado, el ácido sulfúrico es muy difícil de eliminar hasta un grado en el que la levadura no sea desactivada en el procedimiento de fermentación para etanol y dicha eliminación requiere mucha energía. Por el contrario, cuando se usa ácido sulfúrico diluido, el ácido sulfúrico es relativamente fácil de eliminar. Sin embargo, es necesario degradar la celulosa bajo condiciones de alta temperatura, lo cual consume energía. Además, el ácido, tal como ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, es muy difícil de separar, recoger y reutilizar. De esta manera, el uso de estos ácidos como un catalizador para la producción de glucosa es una causa del aumento del costo del bio-etanol.

Con el procedimiento en el que se usa agua caliente a presión, es difícil ajustar las condiciones, y es difícil producir glucosa con un rendimiento estable. Además, en este procedimiento, incluso se degrada la glucosa, reduciendo, de esta manera, el rendimiento de glucosa. Además, la actividad de la levadura es reducida por los componentes degradados y la fermentación puede ser inhibida. Otro problema está asociado con el costo, ya que el reactor (aparato de procesamiento supercrítico) es caro y tiene poca durabilidad.

Resumen de la invención

Los presentes inventores han realizado un estudio exhaustivo de la glicosilación de celulosa y han descubierto que una agrupación ácida en un estado pseudo-fundido tiene una actividad catalítica excelente con respecto a la hidrólisis de celulosa y puede ser separado fácilmente del sacárido producido. Las solicitudes de patente que cubren el procedimiento respectivo ya han sido presentadas (solicitud de patente Japonesa 2007-115407 y solicitud de patente Japonesa 2007-230711). Según el presente procedimiento, en contraste con el procedimiento convencional, que usa ácido sulfúrico concentrado o ácido sulfúrico diluido, el catalizador de hidrólisis puede ser recuperado y reutilizado y puede aumentarse la eficiencia energética del procedimiento que conduce a la recuperación de la solución acuosa de sacárido y a la recuperación de catalizador de hidrólisis de la hidrólisis de celulosa. Los presentes inventores han avanzado adicionalmente en la investigación de la glicosilación de celulosa usando un catalizador de agrupación ácida, han descubierto que la hidrólisis de la celulosa es posible en un disolvente orgánico en el que se disuelve el catalizador

grupo ácido, y han reducido exitosamente la cantidad usada de catalizador de agrupación ácida. De esta manera, la invención proporciona un procedimiento de glicosilación y separación de un material fibroso vegetal que hace posible reducir la cantidad de agrupación ácida que se usa como catalizador de hidrólisis de celulosa.

La presente invención se refiere a un procedimiento para hidrolizar el material fibroso vegetal para producir y separar un sacárido que incluye glucosa, que comprende: un procedimiento de hidrólisis para hidrolizar la celulosa contenida en el material fibroso vegetal y producir glucosa en un disolvente orgánico, que es un alcohol que tiene de 6 a 10 átomos de carbono en el que se disuelve un catalizador de agrupación ácida, y un procedimiento de separación de sacárido para separar una mezcla de reacción después de un procedimiento de hidrólisis en una fracción líquida, que incluye el catalizador de agrupación ácida y el disolvente orgánico, y una fracción sólida, que incluye el sacárido. Con el procedimiento, usando un disolvente orgánico que puede disolver un catalizador de agrupación ácida como un disolvente de reacción de hidrólisis de celulosa, es posible reducir la cantidad usada del catalizador de agrupación ácida. Cuando el catalizador de agrupación ácida indicado anteriormente es usado en un estado pseudo-fundido, puede hacerse también que el catalizador de agrupación ácida en el estado pseudo-fundido funcione como un disolvente de reacción. Por lo tanto, la cantidad usada de catalizador de agrupación ácida es alta. Como resultado, el costo de producción del sacárido aumenta a menos que el factor de recuperación de las agrupaciones ácidas se aumente suficientemente. Por el contrario, según la invención, mediante el uso de un disolvente orgánico como un disolvente de reacción, es posible agitar y mezclar suficientemente el material fibroso vegetal y el catalizador de agrupación ácida y asegurar un buen contacto entre ambos incluso con una pequeña cantidad del catalizador de agrupación ácida. Por lo tanto, la cantidad usada del catalizador de agrupación ácida puede ser reducida, mientras se mantiene la reactividad de glicosilación de celulosa.

Usando como primer disolvente orgánico un disolvente orgánico polar de alto punto de ebullición, que tiene un punto de ebullición superior a la temperatura de reacción en el procedimiento de hidrólisis y que apenas disuelve el sacárido, es posible inhibir la evaporación del primer disolvente orgánico en el procedimiento de hidrólisis y separar y recuperar el sacárido y la agrupación ácida producida con una buena eficiencia de la mezcla de reacción de hidrólisis.

Desde el punto de vista de la reactividad de la glicosilación de celulosa en el procedimiento de hidrólisis, es preferente que una solubilidad del catalizador de agrupación ácida en el primer disolvente orgánico sea igual o mayor de 50 g/100 ml. Además, con el fin de inhibir suficientemente la evaporación del primer disolvente orgánico en el procedimiento de hidrólisis, es preferente que el punto de ebullición del primer disolvente orgánico sea igual o mayor de 90ºC. Con el fin de separar y recuperar el sacárido y el catalizador de agrupación ácida, con buena eficiencia, a partir de la mezcla de reacción de hidrólisis obtenida en el procedimiento de hidrólisis, es preferente que una solubilidad del sacárido en el primer disolvente orgánico sea igual o inferior a 1,0 g/100 ml.

Según la invención, el procedimiento de hidrólisis puede ser realizado bajo condiciones de reacción comparativamente suaves a una presión desde la presión normal a 1 MPa y a una temperatura igual o menor de 140ºC y presenta una excelente eficiencia energética. Un heteropoliácido es un catalizador de agrupación ácida representativo.

La mezcla de reacción después del procedimiento de hidrólisis (en adelante, en la presente memoria, puede hacerse referencia a la misma como "mezcla de reacción de hidrólisis") puede ser sólida-líquida separada en una fracción líquida, que incluye el catalizador de agrupación ácida y el primer disolvente orgánico, y una fracción sólida, que incluye el sacárido, (procedimiento de separación de sacáridos). En otro procedimiento posible, un segundo disolvente orgánico, que es compatible con el primer disolvente orgánico y que tiene una capacidad para disolver el catalizador de agrupación ácida que es mayor que la del primer disolvente orgánico y que tiene un punto de ebullición que es menor que el del primer disolvente orgánico, es añadido a la mezcla de reacción una vez realizados los procedimientos de hidrólisis y de separación sólido-líquido en una fracción líquida, que incluye el catalizador de agrupación ácida, el primer disolvente orgánico y el segundo disolvente orgánico, y una fracción sólida, que incluye el sacárido. En este caso, la separación y la recuperación del catalizador de agrupación ácida pueden realizarse de manera más eficiente. El segundo disolvente orgánico y una solución de disolvente orgánico que incluye una agrupación ácida, que se produce mediante la disolución del catalizador de agrupación ácida en el primer disolvente orgánico, puede ser separada mediante destilación de la fracción líquida.

Según la invención, mediante el uso de un disolvente orgánico, que puede disolver un catalizador de agrupación ácida, como un disolvente de reacción para hidrolizar un material fibroso vegetal, es posible reducir la cantidad usada del catalizador de agrupación ácida y reducir el costo de producción del sacárido, mientras se mantiene la reactividad de glicosilación de celulosa.

Breve descripción de los dibujos

Lo indicado anteriormente y los objetos, características y ventajas adicionales de la invención serán evidentes a partir de la descripción siguiente de las realizaciones ejemplares, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que se usan números similares para representar elementos similares, y en los que:

La Fig. 1 muestra una estructura de Keggin de un heteropoliácido;

La Fig. 2 muestra un procedimiento del proceso de hidrólisis en los ejemplos;

La Fig. 3 muestra un procedimiento del proceso de separación de sacáridos en los ejemplos; y

La Fig. 4 muestra un procedimiento de recuperación de heteropoliácido en los ejemplos.

Descripción detallada de realizaciones

Una realización de la invención se refiere a un procedimiento para hidrolizar un material fibroso vegetal para producir y separar un sacárido que incluye principalmente glucosa. El procedimiento incluye un procedimiento de hidrólisis para hidrolizar la celulosa contenida en el material fibroso vegetal y producir glucosa en un primer disolvente orgánico que tiene un catalizador de agrupación ácida disuelto en el mismo.

En las solicitudes de patente indicadas anteriormente (solicitud de patente Japonesa No. 2007-115407 y solicitud de patente Japonesa No. 2007-230711), los inventores calentaron una agrupación ácida para obtener un estado pseudo-fundido de la misma y usaron la agrupación ácida como un catalizador de hidrólisis de celulosa y también como un catalizador de reacción en la hidrólisis. Como resultado, la cantidad usada del catalizador de agrupación ácida en el procedimiento descrito en estas solicitudes de patente es comparativamente grande. Por lo tanto, el factor de recuperación de catalizador de agrupación ácida tiene que aumentarse suficientemente con el fin de asegurar que la cantidad reutilizable del catalizador de agrupación ácida sea separada del sacárido y sea recuperada.

Los presentes inventores han realizado además un estudio exhaustivo y han encontrado que un disolvente orgánico, que puede disolver el catalizador de agrupación ácida, puede ser usado como un disolvente de reacción en la hidrólisis de un material fibroso vegetal. Se ha encontrado también que cuando el disolvente orgánico es usado como un disolvente en la reacción de hidrólisis, la miscibilidad y la capacidad de contacto del catalizador de agrupación ácida y el material fibroso vegetal son altas y, por lo tanto, la cantidad usada del catalizador de agrupación ácida puede ser reducida, mientras se mantiene la reactividad de glicosilación de la celulosa contenida en el material fibroso vegetal. Al reducir la cantidad usada del catalizador de agrupación ácida por unidad de peso de sacárido, es posible reducir el costo de producción del sacárido. En particular, mediante la separación del catalizador de agrupación ácida del sacárido producido y la recuperación del catalizador de agrupación ácida después del procedimiento de hidrólisis, es posible usar de nuevo el catalizador de agrupación ácida como un catalizador de hidrólisis para el material fibroso vegetal. Como resultado, la cantidad usada del catalizador de agrupación ácida se reduce y su factor de recuperación aumenta, haciendo posible, de esta manera, asegurar la cantidad reutilizable del catalizador de agrupación ácida y reducir adicionalmente el coste de producción.

Además, cuando el catalizador de agrupación ácida se calienta y se usa en un estado pseudo-fundido, tal como se describe en las solicitudes de patente indicadas anteriormente, un problema que ocurre cuando el catalizador de agrupación ácida realiza una transición desde el estado pseudo-fundido a un estado sólido debido a una disminución de la temperatura es que la miscibilidad y la capacidad de contacto del catalizador de agrupación ácida y el material fibroso vegetal se reducen y se reduce la reactividad de glicosilación. Por lo tanto, la temperatura del sistema de reacción tiene que ser controlada estrictamente para mantener el estado pseudo-fundido del catalizador de agrupación ácida. Además, se impone una limitación en el orden en el que los materiales se cargan en el reactor. Como resultado, se reduce el grado de libertad en el diseño del reactor. Por el contrario, según la invención, el disolvente orgánico, que puede disolver el catalizador de agrupación ácida, sirve como un catalizador de la reacción de hidrólisis, y la capacidad de contacto y la capacidad de agitación del catalizador de agrupación ácida y el material fibroso vegetal en el procedimiento de hidrólisis están, de esta manera, garantizados. Por lo tanto, se facilita el control de temperatura del sistema de reacción, el orden en el que los materiales se cargan en el reactor no está particularmente limitado, y el grado de libertad en el diseño del reactor es alto.

A continuación, se describirá, detalladamente, una realización de la invención. En primer lugar, se describirá un procedimiento de hidrólisis en el que se hidroliza la celulosa contenida en el material fibroso vegetal y se produce un sacárido que incluye principalmente glucosa (véase la Fig. 2). En la explicación a continuación, la atención se centra en el procedimiento en el que la glucosa es producida principalmente a partir de celulosa, pero un procedimiento en el que hay hemicelulosa incluida, además de celulosa, en el material fibroso vegetal y un procedimiento en el que el producto incluye otros monosacáridos, tales como xilosa, además de la glucosa, están incluidos también en el alcance de la invención. El material fibroso vegetal no está particularmente limitado, siempre que incluya celulosa o hemicelulosa, y sus ejemplos incluyen biomasa basada en celulosa, tal como árboles de hoja ancha, bambúes, árboles de coníferas, kenaf, desechos de madera de muebles, paja de arroz, paja de trigo , cáscara de arroz, residuos de caña de azúcar (bagazo). El material fibroso vegetal puede ser la celulosa o la hemicelulosa que es separada de la biomasa, o puede ser la celulosa o la hemicelulosa que es sintetizada artificialmente.

Dichos materiales fibrosos se usan, normalmente, en forma pulverizada, para mejorar la dispersividad en el sistema de reacción. El procedimiento de pulverización puede ser un procedimiento usado normalmente. Desde el punto de vista

de facilitar el mezclado con el catalizador de agrupación ácida y la reacción, es preferente que el material fibroso sea pulverizado en un polvo con un diámetro de aproximadamente unos pocos micrómetros a 200 µm.

Además, la lignina contenida en el material fibroso puede ser disuelta, si es necesario, realizando previamente un tratamiento de formación de formación de pasta. Mediante la disolución y la eliminación de la lignina, es posible aumentar la probabilidad de contacto entre el catalizador de agrupación ácida y la celulosa en el procedimiento de hidrólisis y, al mismo tiempo, reducir la cantidad de residuo contenida en la mezcla de reacción de hidrólisis e inhibir la disminución en el rendimiento de sacárido o el factor de recuperación de agrupación ácida causada por la mezcla del sacárido producido o la agrupación ácida al residuo. En un caso en el que se realiza el tratamiento de formación de pasta, el grado de molido del material fibroso vegetal puede ser comparativamente pequeño (molido grueso). El efecto resultante es que pueden reducirse el trabajo, el coste, y la energía necesarios para pulverizar el material fibroso. El tratamiento de formación de pasta puede realizarse, por ejemplo, poniendo en contacto el material fibroso vegetal (por ejemplo, de varios centímetros hasta varios milímetros) con un álcali o una sal, tal como NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, Na_2SO_3, $NaHCO_3$, $NaHSO_3$, $Mg(HSO_3)_2$, $Ca(HSO_3)_2$, una solución acuosa de los mismos, una mezcla de los mismos con una solución de SO_2, o un gas, tal como NH_3, bajo vapor. Las condiciones específicas incluyen una temperatura de reacción de 120 a 160ºC y un tiempo de reacción de varias decenas de minutos a aproximadamente 1 h.

Según la invención, la agrupación ácida usada como catalizador para hidrolizar el material fibroso vegetal significa un ácido en el que se condensan una pluralidad de oxoácidos, es decir, un denominado poliácido. En la mayoría de los poliácidos, se sabe que en los poliácidos, una pluralidad de átomos de oxígeno están unidos a un elemento central, y como resultado los poliácidos se oxidan hasta el punto en que se maximiza el número de oxidación, y los poliácidos demuestran excelentes propiedades como un catalizador de oxidación, y los poliácidos son ácidos fuertes. Por ejemplo, la fuerza ácida del ácido fosfotúngstico (pKa ≈ -13,16), que es un heteropoliácido, es mayor que la fuerza ácida de ácido sulfúrico (pKa ≈ -11,93). De esta manera, incluso bajo condiciones suaves de temperatura, tales como una temperatura de 50ºC, por ejemplo, es posible degradar la celulosa o hemicelulosa para producir un monosacárido, tal como glucosa o xilosa.

La agrupación ácida usada en la invención puede ser o bien un homopoliácido o bien un heteropoliácido, pero un heteropoliácido es preferente debido a que tiene una potencia oxidante elevada y una fuerza ácida elevada. El heteropoliácido que puede ser usado no está particularmente limitado. Por ejemplo, el heteropoliácido puede ser representado por la fórmula general HwAxByOz (A representa un heteroátomo, B representa un poliátomo que sirve como un esqueleto de poliácido, w representa una relación de composición de los átomos de hidrógeno, x representa una relación de composición de heteroátomos, y representa una relación de composición de poliátomos, y z representa un relación de composición de átomos de oxígeno). Los ejemplos de poliátomo B incluye átomos tales como W, Mo, V y Nb que pueden formar el poliácido. Los ejemplos del heteroátomo A incluyen átomos tales como P, Si, Ge, As y B que pueden formar un heteropoliácido. Puede haber uno o más tipos de poliátomos y heteroátomos contenidos en una única molécula del heteropoliácido.

Debido a un buen equilibrio de la fuerza ácida y la potencia oxidante, es preferente el uso de ácido fosfotúngstico $H_3[PW_{12}O_{40}]$ o ácido silicotúngstico $H_4[SiW_{12}O_{40}]$, que son tungstatos. De manera ventajosa, puede usarse también ácido fosfomolíbdico $H_3[PMo_{12}O_{40}]$, que es un molibdato.

La estructura de un heteropoliácido de tipo Keggin [$X^{n+}M_{12}O_{40}$: X = P, Si, Ge, As, etc., M = Mo, W, etc.] (ácido fosfotúngstico) se muestra en la Fig. 1. Un XO_4 tetraédrico está presente en el centro de un poliedro constituido por unidades MO_6 octaédricas, y una gran cantidad de agua de cristalización está presente alrededor de esta estructura. La estructura de la agrupación ácida no está particularmente limitada y puede no ser sólo de tipo Keggin, sino también, por ejemplo, de tipo Dawson. Aquí, el agua que se coordina con el catalizador de agrupación ácida en una relación de cantidades constante se describe mediante un término "agua de cristalización", usado generalmente. De esta manera, el agua de cristalización hace referencia, típicamente, al agua contenida en los cristales cuando la agrupación ácida está en un estado cristalino, pero en la presente descripción, la expresión "agua de cristalización" incluye no sólo el agua contenida en los cristales del catalizador de agrupación ácida , sino también las moléculas de agua que están coordinadas con el catalizador de agrupación ácida en un estado en el que el catalizador de agrupación ácida es disuelto y liberado como una única molécula.

Debido a que ninguno de los componentes del catalizador de agrupación ácida se descompone y se volatiliza térmicamente, incluso a una temperatura tan alta como 800ºC, la cantidad de agua de cristalización puede especificarse mediante un procedimiento pirolítico (mediciones TG). La cantidad de agua de cristalización varía en función del entorno. Por lo tanto, en la presente descripción, la cantidad de agua de cristalización está representada por una relación de agua de cristalización (%) que es un valor obtenido bajo el supuesto de que una cantidad estándar de agua de cristalización en la agrupación ácida es el 100%. La cantidad estándar de agua de cristalización, tal como se usa en la presente memoria, es la cantidad (el número de moléculas) de agua de cristalización contenida en una molécula de la agrupación ácida en un estado sólido a temperatura ambiente, y la cantidad estándar varía en función del tipo de agrupación ácida. Por ejemplo, la cantidad estándar de agua de cristalización es de aproximadamente 30 en el ácido fosfotúngstico ($H_3[PW_{12}O_{40}].nH_2O$ (n ≈ 30)), aproximadamente 24 en el ácido silicotúngstico

($H_4[SiW_{12}O_{40}].nH_2O$ (n ≈ 24)), y aproximadamente 30 en el ácido fosfomolíbdico ($H_3[PMo_{12}O_{40}].nH_2O$ (n 30)).

La agrupación ácida descrita anteriormente tiene una actividad catalítica con respecto a una reacción de hidrólisis de la celulosa o hemicelulosa. Además, debido a una eleva fuerza ácida del mismo, la agrupación ácida muestra también una elevada actividad catalítica con respecto a la reacción de hidrólisis de celulosa, incluso a una temperatura baja. Debido a que el diámetro de una molécula de la agrupación ácida es de aproximadamente 1 a 2 nm, típicamente ligeramente superior a 1 nm, la agrupación ácida se mezcla fácilmente con el material fibroso vegetal, que es la materia prima, tiene una elevada capacidad de contacto con el material fibroso vegetal, y estimula, de manera eficiente, la hidrólisis de la celulosa. De esta manera, es posible hidrolizar celulosa bajo condiciones de temperatura suaves con una alta eficiencia energética y una carga medioambiental baja. Además, debido a que el estado de la agrupación ácida se convierte en un estado sólido a una temperatura determinada, con el procedimiento según la invención, que usa una agrupación ácida como un catalizador, en contraste con el procedimiento convencional para la hidrólisis de la celulosa, que usa un ácido, tal como ácido sulfúrico, el sacárido, que es el producto, y el catalizador pueden ser separados fácilmente. Por lo tanto, la agrupación ácida que ha sido separada del sacárido producido puede ser recuperada y reutilizada. Además, debido a que puede obtenerse un sacárido con una elevada pureza, puede inhibirse la disminución de actividad de la levadura en el procedimiento de fermentación de sacárido.

Una característica importante específica de la invención es que el primer disolvente orgánico, que puede disolver el catalizador de agrupación ácida, se usa como un catalizador de reacción en la reacción de hidrólisis del material fibroso vegetal, y la celulosa contenida en el material fibroso vegetal se hidroliza en el primer disolvente orgánico en el que ha sido disuelto el catalizador de agrupación ácida. Debido a que el catalizador de agrupación ácida tiene una elevada afinidad tanto para el agua como para el primer disolvente orgánico, el catalizador de agrupación ácida puede estar presente sobre la interfaz de una fase acuosa y una fase orgánica que incluye el primer disolvente orgánico. Por lo tanto, el catalizador de agrupación ácida reacciona con el material fibroso vegetal, que es insoluble en el primer disolvente orgánico, produce un sacárido, y puede ser separado del sacárido, que es insoluble o tiene baja solubilidad en el primer disolvente orgánico. El primer disolvente orgánico, que disuelve el catalizador de agrupación ácida, puede disolver el catalizador de agrupación ácida al menos a la temperatura de reacción de hidrólisis, pero, generalmente, se usa un primer disolvente orgánico que puede disolver el catalizador de agrupación ácida a una temperatura igual o inferior a la temperatura de reacción de hidrólisis, típicamente, a temperatura ambiente. Más específicamente, es preferente que la solubilidad del catalizador de agrupación ácida sea igual o superior a 50 g/100 ml, más preferentemente, igual o superior a 100 g/100 ml y, aún más preferentemente, igual o superior a 500 g/100 ml.

Desde el punto de vista de la inhibición de la evaporación del primer disolvente orgánico en el procedimiento de hidrólisis, es preferente que el punto de ebullición del primer disolvente orgánico sea superior a la temperatura de reacción en el procedimiento de hidrólisis. Más específicamente, es preferente que el punto de ebullición del primer disolvente orgánico sea igual o mayor de 90ºC, más preferentemente, igual o mayor de 125ºC y, aún más preferentemente, igual o mayor de 150ºC.

Con el fin de aumentar la eficiencia de separación de sacárido en el procedimiento de separación de sacáridos que sigue al procedimiento de hidrólisis, es preferente que un sacárido, tal como glucosa, sea poco soluble en el primer disolvente orgánico. Cuando el sacárido es poco soluble en el primer disolvente orgánico, el sacárido producido precipita en el primer disolvente orgánico en el procedimiento de hidrólisis. Por lo tanto, una fracción líquida, que incluye el catalizador de agrupación ácida y el primer disolvente orgánico, y una fracción sólida, que incluye el sacárido, se pueden separar mediante separación sólido-líquido, por ejemplo, mediante filtración, de la mezcla de reacción de hidrólisis obtenida después del procedimiento de hidrólisis (la mezcla contiene el sacárido producido, el catalizador de agrupación ácida, el primer disolvente orgánico y, a veces, un residuo). El disolvente orgánico en el que los sacáridos son poco solubles, al que se hace referencia en la presente memoria, es un disolvente orgánico tal que la solubilidad del sacárido en el disolvente orgánico es igual o inferior a 1 g/100 ml, preferentemente, igual o inferior a 0,2 g/100 ml, más preferentemente, igual o inferior a 0,1 g/100 ml. Es más preferente que el sacárido sea insoluble en el primer disolvente orgánico (que la solubilidad sea de 0 g/100 ml).

Los ejemplos de dichos disolventes orgánicos, que pueden disolver el catalizador de agrupación ácida y que apenas pueden disolver sacáridos, incluyen disolventes orgánicos polares, más específicamente, disolventes orgánicos polares con una constante dieléctrica específica igual o superior a 8, más específicamente, disolventes orgánicos polares con una constante dieléctrica específica de 8 a 18. Desde este punto de vista, el primer disolvente orgánico preferente es un disolvente orgánico polar con alto punto de ebullición, que tiene un punto de ebullición más elevado que la temperatura de reacción en el procedimiento de hidrólisis y apenas disuelve sacáridos. Más específicamente, es preferente un disolvente orgánico polar con elevado punto de ebullición, con un punto de ebullición igual o mayor de 90ºC y una constante dieléctrica específica de 8 a 18.

El primer disolvente orgánico es un alcohol (puede ser una estructura de cadena lineal o ramificada) que tiene de 6 a 10 átomos de carbono en una molécula. Entre ellos, desde el punto de vista de la inflamabilidad, son preferentes los alcoholes que tienen de 8 a 10 átomos de carbono en una molécula. Los ejemplos específicos de alcoholes adecuados incluyen 1-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 1-decanol y 1-nonanol. Entre ellos, 1-octanol, 2-

octanol, 1-decanol y 1-nonanol son preferentes, y 1-octanol y 2-octanol son aún más preferentes.

La cantidad usada del primer disolvente orgánico en el procedimiento de hidrólisis no está particularmente limitada y puede ser seleccionada apropiadamente. Un período para la carga de materiales, tales como el catalizador de agrupación ácida, el primer disolvente orgánico y el material fibroso vegetal, en el procedimiento de hidrólisis no está particularmente limitado, pero es preferente que el catalizador de agrupación ácida sea disuelto previamente en el primer disolvente orgánico para preparar una solución de disolvente orgánico del catalizador de agrupación ácida. También es preferente que la solución de disolvente orgánico del catalizador de agrupación ácida sea calentada previamente a la temperatura de reacción de hidrólisis, el material fibroso vegetal sea cargado en la solución calentada de disolvente orgánico del catalizador de agrupación ácida, y se realice el procedimiento de hidrólisis.

Se necesita agua en el procedimiento de hidrólisis para hidrolizar la celulosa. Más específicamente, se necesitan (n-1) moléculas de agua para descomponer la celulosa obtenida mediante la polimerización de (n) glucosas en (n) glucosas (n es un número natural). Por lo tanto, al menos el agua necesaria para hidrolizar la totalidad de la celulosa contenida en el material fibroso vegetal a glucosa es añadida al sistema de reacción. Es preferente que se añada la cantidad mínima de agua necesaria para hidrolizar la totalidad de la cantidad de celulosa cargada como el material fibroso vegetal a glucosa. Esto es debido a que cuando se añade un exceso de agua, el sacárido producido se disuelve en el exceso de agua, se obtiene una solución acuosa de sacárido y el procedimiento de separación de esta solución acuosa de sacárido y el primer disolvente orgánico, en el que se ha disuelto el catalizador de agrupación ácida, se complica. Un período para añadir el agua no está particularmente limitado. Por ejemplo, el agua puede ser añadida a la solución de disolvente orgánico del catalizador de agrupación ácida antes del calentamiento o después del calentamiento, o la solución de disolvente orgánico de las agrupaciones ácidas puede ser añadida junto con el material fibroso vegetal. Es preferente que la cantidad de agua necesaria para hidrolizar la glucosa sea asegurada incluso si la humedad relativa del sistema de reacción se reduce por un calentamiento en el procedimiento de hidrólisis. Más específicamente, puede usarse un procedimiento mediante el cual se crea un estado de presión de vapor saturado a una temperatura de reacción de hidrólisis, por ejemplo, en el interior de un recipiente de reacción que ha sido sellado previamente, para llevar la atmósfera del sistema de reacción bajo una presión de vapor saturado a una temperatura de reacción predeterminada, y la temperatura se baja, mientras se mantiene el estado sellado, para provocar la condensación del vapor.

La relación preferente del material fibroso vegetal y el catalizador de agrupación ácida en el procedimiento de hidrólisis difiere dependiendo del estado del material fibroso vegetal usado (por ejemplo, el tamaño y el tipo de material fibroso), el procedimiento de agitación en el procedimiento de hidrólisis y la cantidad usada del primer disolvente orgánico. Por lo tanto, esta relación puede ser determinada apropiadamente con relación a las condiciones de implementación del procedimiento de hidrólisis. Por ejemplo, aunque depende del tratamiento previo del material fibroso vegetal, una relación específica (relación en peso) del catalizador de agrupación ácida al material fibroso vegetal está comprendida, preferentemente, en un intervalo de 0,5:1 a 2:1, más particularmente, esta relación puede ser también de 0,5:1 a 1:1, y la relación en peso del catalizador de agrupación ácida puede ser reducida a aproximadamente entre 1/3 y 1/6 de la del procedimiento convencional que usa un catalizador de agrupación ácida en un estado pseudo-fundido. El procedimiento de agitación en el procedimiento de hidrólisis no está particularmente limitado. Por ejemplo, la agitación en un molino de bolas, con calentamiento, es un procedimiento ventajoso. Pueden usarse también otros dispositivos de agitación típicos.

Las condiciones de temperatura en el procedimiento de hidrólisis pueden determinarse apropiadamente teniendo en cuenta varios factores (por ejemplo, la selectividad de la reacción, la eficiencia energética, la relación de reacción de celulosa y similares), pero desde el punto de vista del equilibrio de la eficiencia energética, relación de reacción de celulosa, rendimiento de glucosa, una temperatura igual o inferior a 140º es normalmente preferente, y una temperatura igual o inferior a 120ºC es particularmente preferente. Dependiendo de la forma del material fibroso vegetal, el procedimiento de hidrólisis puede realizarse también a una temperatura baja, igual o menor de 100ºC y, en este caso, la glucosa puede ser producida con una eficiencia energética especialmente elevada.

La selectividad de la producción de glucosa en la hidrólisis de la celulosa contenida en el material fibroso vegetal varía dependiendo del procedimiento de hidrólisis. Generalmente, la eficacia de la reacción aumenta a medida que se eleva la temperatura de reacción. Por ejemplo, tal como se describe en la solicitud de patente Japonesa No. 2007-115407, en la reacción de hidrólisis de la celulosa usando ácido fosfotúngstico con una relación de agua de cristalización del 160%, la relación R de reacción a una temperatura de 50 a 90ºC aumenta con el aumento de temperatura y casi toda la celulosa reacciona a aproximadamente 80ºC. El rendimiento de la glucosa muestra una tendencia similar a la tasa de reacción de celulosa y aumenta a 50 a 60ºC, pero alcanza un pico a 70ºC y, a continuación, disminuye. De esta manera, la glucosa es producida con una elevada selectividad a 50 a 60ºC, pero a entre 70 y 90ºC se producen otras reacciones diferentes a la producción de glucosa, tal como la producción de otros sacáridos, tales como xilosa y la formación de productos de descomposición.

Por lo tanto, la temperatura de reacción de la hidrólisis es un factor importante que gobierna la selectividad de la relación de reacción de celulosa y la selectividad de la producción de glucosa, y es preferente que la temperatura de

reacción de hidrólisis sea baja, en vista de la eficiencia energética. Sin embargo, es preferente que la temperatura de la reacción de hidrólisis sea determinada teniendo en cuenta también la relación de reacción de celulosa y la selectividad de producción de glucosa. La duración del procedimiento de hidrólisis no está particularmente limitada y puede ser fijada apropiadamente según la forma del material fibroso vegetal usado, la relación del material fibroso vegetal y el catalizador de agrupación ácida, la capacidad catalítica del catalizador de agrupación ácida, la temperatura de reacción y la presión de reacción.

La presión en el procedimiento de hidrólisis no está particularmente limitada, pero debido a que la actividad catalítica del catalizador de agrupación ácida con respecto a la reacción de hidrólisis de la celulosa es elevada, la hidrólisis de la celulosa puede ser avanzada con una buena eficacia incluso bajo condiciones suaves de presión, tales como un intervalo de una presión normal (presión atmosférica) a 1 MPa. El tiempo de reacción de hidrólisis puede fijarse también de manera apropiada.

Cuando la temperatura del sistema de reacción se reduce después del final de la hidrólisis, el sacárido producido en el procedimiento de hidrólisis se convierte en una solución acuosa de sacárido cuando el agua, que ha disuelto el sacárido, está presente en la mezcla de reacción de hidrólisis, y cuando no hay agua presente, el sacárido se precipita y se contiene en estado sólido. Parte del sacárido producido puede estar presente en forma de solución acuosa y el equilibrio puede estar contenido en forma de una mezcla de reacción de hidrólisis en estado sólido. Debido a que el catalizador de agrupación ácida también es soluble en agua, cuando una cantidad suficiente de agua está contenida en la mezcla de reacción de hidrólisis, el catalizador de agrupación ácida se disuelve también en agua.

A continuación, se describirá un procedimiento de separación del sacárido producido (principalmente, glucosa) y del catalizador de agrupación ácida de la mezcla de reacción de hidrólisis, después del procedimiento de hidrólisis (véase la Fig. 3). En primer lugar, el sacárido producido se precipita en la mezcla de reacción de hidrólisis usando un disolvente orgánico, que apenas disuelve el sacárido, como el primer disolvente orgánico. Debido a que el catalizador de agrupación ácida ha sido disuelto en el primer disolvente orgánico, una fracción sólida, que incluye el sacárido producido, y una fracción líquida, que incluye el catalizador de agrupación ácida y el primer disolvente orgánico, pueden ser separadas mediante la realización de una separación sólido-líquido de la mezcla de reacción de hidrólisis. Con ciertos tipos del material fibroso vegetal usado, la fracción sólida que incluye el sacárido producido puede incluir también un residuo. Un procedimiento de separación de la mezcla de reacción de hidrólisis en la fracción sólida y la fracción líquida no está particularmente limitado, y puede usarse un procedimiento de separación sólido-líquido típico, tal como decantación y filtración.

Cuando se añade agua, tal como agua destilada, a la fracción sólida obtenida mediante la separación sólido-líquido y se agita, el sacárido se disuelve en el agua. Por lo tanto, la solución acuosa de sacárido y la fracción sólida que incluye el residuo pueden separarse realizando además una separación sólido-líquido. La fracción líquida obtenida mediante separación sólido-líquido puede ser usada de nuevo en la forma de una solución de disolvente orgánico en la que el catalizador de agrupación ácida es disuelto en el primer disolvente orgánico como disolvente de reacción y el catalizador de hidrólisis del material fibroso vegetal.

En el procedimiento de separación de sacárido, un segundo disolvente orgánico, que es compatible con el primer disolvente orgánico y que tiene una capacidad para disolver el catalizador de agrupación ácida que es más elevada y un punto de ebullición que es más bajo que los del primer disolvente orgánico, es añadido a la mezcla de reacción de hidrólisis, y la separación sólido-líquido de una fracción líquida, que incluye el catalizador de agrupación ácida, el primer disolvente orgánico y el segundo disolvente orgánico, y una fracción sólida, que incluye el sacárido, es realizada mediante agitación y filtración, o mediante procedimientos similares. Como resultado, puede aumentarse el factor de recuperación del catalizador de agrupación ácida y puede aumentarse la pureza del sacárido obtenido. En primer lugar, se añade el segundo disolvente orgánico, que es compatible con el primer disolvente orgánico y que tiene una capacidad para disolver el catalizador de agrupación ácida que es mayor que la del primer disolvente orgánico, haciendo posible, de esta manera, disolver una mayor cantidad del catalizador de agrupación ácida en una fase orgánica (fase líquida), que incluye el primer disolvente orgánico y el segundo disolvente orgánico. Como resultado, pueden aumentarse el factor de recuperación del catalizador de agrupación ácida y la pureza del sacárido. Además, debido a que el punto de ebullición del segundo disolvente orgánico es menor que el del primer disolvente orgánico, el segundo disolvente orgánico y una solución de disolvente orgánico en la que el catalizador de agrupación ácida es disuelto en el primer disolvente orgánico, puede ser separada mediante destilación de una fracción líquida, que incluye el catalizador de agrupación ácida y el disolvente orgánico (primer disolvente orgánico y segundo disolvente orgánico) que ha sido separado y recuperado de la mezcla de reacción de hidrólisis. En este caso, puede usarse un procedimiento típico, tal como destilación en vacío y secado por congelación en vacío, como el procedimiento de destilación. Entre ellos, es preferente la destilación en vacío, realizada a una temperatura igual o inferior a 50ºC.

El segundo disolvente orgánico no está particularmente limitado, pero el etanol es especialmente preferente como el segundo disolvente orgánico. El etanol tiene una capacidad extremadamente alta para disolver heteropoliácidos, que son catalizadores típicos de agrupación ácida y muestra fuertes efectos de aumento del factor de recuperación del heteropoliácido y de aumento de la pureza del sacárido. Además de etanol, pueden usarse otros disolventes, por

ejemplo, alcoholes tales como metanol y n-propanol y éteres tales como éter dietílico y éter diisopropílico, como el segundo disolvente orgánico.

Es preferente que la fracción sólida obtenida mediante la separación sólido-líquido de la mezcla de reacción de hidrólisis, en la que el segundo disolvente orgánico es añadido a la misma, sea separada en el segundo disolvente orgánico, que tiene disuelto en el mismo el catalizador de agrupación ácida contenido en la fracción sólida, y la fracción sólida, que incluye el sacárido, añadiendo de nuevo el segundo disolvente orgánico a la fracción sólida obtenida mediante la separación sólido-líquido de la mezcla de reacción de hidrólisis, mezclando, lavando la fracción sólida y realizando una separación sólido-líquido (véase la Fig. 3). Si es necesario, la fracción sólida puede ser lavada con el segundo disolvente orgánico una pluralidad de veces. El segundo disolvente orgánico recuperado, que incluye el catalizador de agrupación ácida disuelto en el mismo, puede ser añadido y mezclado de nuevo con la mezcla de reacción de hidrólisis y usado para lavar la mezcla (véase la Fig. 3). La cantidad del segundo disolvente orgánico añadido a la mezcla no está particularmente limitada, siempre que esta cantidad pueda disolver el catalizador de agrupación ácida usado en el procedimiento de hidrólisis y puede ser recuperado.

Dependiendo de la cantidad de agua en el procedimiento de hidrólisis y del tipo del primer disolvente orgánico, una solución acuosa, que incluye el sacárido o la agrupación ácida disuelta en la misma, y/o una solución de disolvente orgánico, que incluye el sacárido disuelto en la misma, puede estar contenida en la mezcla de reacción de hidrólisis. En tal caso, por ejemplo, es posible calentar la mezcla de reacción de hidrólisis, eliminar el agua, precipitando de esta manera el sacárido, a continuación, realizar una separación sólido-líquido para separar la fracción sólida, que incluye el sacárido, y el disolvente orgánico, que incluye el catalizador de agrupación ácida disuelto en el mismo, o calentar la mezcla de reacción de hidrólisis, eliminar el disolvente orgánico, a continuación, añadir un disolvente que puede disolver el catalizador de agrupación ácida , pero que apenas puede disolver el sacárido, disolver selectivamente el catalizador de agrupación ácida en el disolvente, y realizar una separación en la solución de catalizador de agrupación ácida y una fracción sólida, que incluye el sacárido. Es especialmente preferente que la cantidad de agua en la mezcla de reacción de hidrólisis sea ajustada de manera que la proporción de agua de cristalización en todo el catalizador de agrupación ácida contenido en la mezcla de reacción de hidrólisis sea menor del 100%. Esto se hace para prevenir que el sacárido, que es un producto, se disuelva en el agua en exceso en un caso en el que el catalizador de agrupación ácida tiene una gran cantidad de agua de cristalización, típicamente la cantidad de agua de cristalización que es igual o mayor que la cantidad estándar de agua de cristalización y para aumentar el factor de recuperación de sacárido.

Un procedimiento que puede reducir la cantidad de humedad en la mezcla de reacción de hidrólisis puede ser usado para reducir la proporción de agua de cristalización en el catalizador de agrupación ácida contenido en la mezcla de reacción de hidrólisis. Los ejemplos de dicho un procedimiento incluyen un procedimiento mediante el cual se libera el estado sellado del sistema de reacción y se realiza un calentamiento para evaporar la humedad contenida en la mezcla de hidrólisis y un procedimiento mediante el cual se añade un agente desecante o similar a la mezcla de hidrólisis y se elimina la humedad contenida en la mezcla de hidrólisis.

La determinación cuantitativa de D-(+)-glucosa y D-(+)-xilosa se realizó mediante un procedimiento de detección de fluorescencia post-marcado mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). La identificación y la determinación cuantitativa de la agrupación ácida fueron realizadas mediante plasma acoplado inductivamente (ICP).

Ejemplo 1. Una solución de octanol y heteropoliácido fue preparada previamente, en la que un heteropoliácido (ácido fosfotúngstico) fue disuelto en octanol (concentración de heteropoliácido: 25% vol). Previamente, se colocó agua destilada en un recipiente sellado, la temperatura se elevó a una temperatura de reacción predeterminada (70ºC), se obtuvo un estado de presión de vapor saturado en el interior del recipiente, y se provocó que el vapor de agua se adhiriera a la superficie interior del recipiente. A continuación, se cargaron la solución de heteropoliácido y octanol, que incluía 250 g de heteropoliácido y la cantidad de agua (55,6 g) necesaria para hidrolizar la celulosa y obtener glucosa, en el recipiente y se agitó bajo calentamiento, tal como se muestra en la Fig. 2. Una vez que la temperatura en el interior del recipiente alcanzó 70ºC, la agitación se continuó adicionalmente durante 5 min. A continuación, se cargaron 0,5 kg de celulosa (la relación en peso de heteropoliácido a celulosa era de 1:2), la temperatura se elevó a 70ºC bajo agitación y, a continuación, se continuó la agitación durante 2 horas a una temperatura de 70ºC. A continuación, se detuvo el calentamiento, se abrió el recipiente, y la mezcla de reacción de hidrólisis se enfrió a temperatura ambiente, mientras se descargaba el vapor de agua extra.

A continuación, se añadió un total de 500 ml de etanol a la mezcla de reacción de hidrólisis situada en el interior del recipiente y se agitó durante 30 min, seguido de filtración, lo que proporcionó un filtrado 1 y un material 1 filtrado, tal como se muestra en la Fig. 3. Se recuperó el filtrado 1 (solución de octanol/etanol de heteropoliácido). Se añadieron además un total de 500 ml de etanol al material filtrado 1 y se agitó durante 30 min, seguido de filtración, lo que proporcionó un filtrado 2 y un material 2 de filtrado. Se añadieron un total de 500 ml de etanol al material 2 filtrado y se agitó durante 30 min, seguido de filtración, lo que proporcionó un filtrado 3 y un material 3 filtrado. Los filtrados 2 y 3 obtenidos fueron recuperados junto con el filtrado 1. Se añadió agua destilada al material 3 filtrado obtenido y se agitó durante 10 min. No pudo confirmarse la presencia de residuos en la solución acuosa obtenida, pero la solución se filtró adicionalmente y se obtuvo una solución acuosa de sacáridos. El rendimiento de monosacáridos (una suma total de

glucosa, xilosa, arabinosa, manosa y galactosa) se calculó a partir de la solución acuosa de sacárido obtenida. El resultado fue del 72,5%. Los filtrados 1 a 3, recuperados en la manera descrita anteriormente, fueron sometidos a destilación en vacío a 45 a 50ºC, el etanol fue evaporado, la solución de heteropoliácido octanol y el etanol fue separada, y la solución de octanol heteropoliácido fue recuperada. El factor de recuperación del heteropoliácido fue del 99,2%. El rendimiento de monosacáridos y el factor de recuperación del heteropoliácido se calcularon de la siguiente manera.

Rendimiento de monosacáridos (%): una relación (relación en peso) de una suma total de los monosacáridos realmente recuperados a una cantidad teórica de los monosacáridos producidos, que se producen cuando toda la cantidad de celulosa cargada se convierte en monosacáridos. Factor de Recuperación de heteropoliácido (%): una relación de heteropoliácido recuperado a heteropoliácido cargado.

Ejemplo 2. Una solución de octanol y heteropoliácido fue preparada previamente, en la que un heteropoliácido (ácido fosfotúngstico) fue disuelto en octanol (concentración de heteropoliácido: 25% vol). Previamente, se colocó agua destilada en un recipiente sellado, la temperatura se elevó a una temperatura de reacción predeterminada (70ºC), se obtuvo un estado presión de vapor saturado en el interior del recipiente, y se provocó que el vapor de agua se adhiriera a la superficie interior del recipiente. A continuación, se cargaron 0,5 kg de celulosa en el recipiente. La solución de heteropoliácido y octanol, que incluía 250 g de heteropoliácido (la relación en peso de heteropoliácido a celulosa era de 1:2), y la cantidad de agua (55,6 g) necesaria para hidrolizar la celulosa y obtener la glucosa se cargaron en el recipiente, la temperatura se elevó a 70ºC bajo agitación y, a continuación, se continuó la agitación durante 2 horas a una temperatura de 70ºC. A continuación, se detuvo el calentamiento, el recipiente se abrió y la mezcla de reacción de hidrólisis se enfrió a temperatura ambiente, mientras se descargaba el vapor de agua extra. A continuación, la solución acuosa de sacárido y la solución de octanol y heteropoliácido se recuperaron en la misma manera que en el Ejemplo 1. El rendimiento de los monosacáridos fue del 74,4% y el factor de recuperación del heteropoliácido fue del 99,1%.

Ejemplo Comparativo 1. Previamente, se colocó agua destilada en un recipiente de reacción sellado, la temperatura se elevó a una temperatura de reacción predeterminada (70ºC), se obtuvo un estado de presión de vapor saturado en el interior del recipiente, y se provocó que el vapor de agua se adhiriera a la superficie interior del recipiente. A continuación, 1 kg de un heteropoliácido (ácido fosfotúngstico), para el que la cantidad de agua de cristalización había sido medida previamente, y agua destilada (55,6 g) en una cantidad que representa una escasez de agua (el agua de un componente de presión de vapor saturado a 70ºC fue excluido) con respecto a la suma total de la cantidad necesaria para llevar el agua de cristalización del heteropoliácido al 100% y la cantidad de agua (55,6 g) necesaria para hidrolizar la celulosa y obtener la glucosa, se cargaron en el recipiente y se calentó y se agitó. Una vez que la temperatura en el interior del recipiente alcanzó 70ºC, la agitación se continuó adicionalmente durante 5 min. A continuación, se cargaron 0,5 kg de celulosa (la relación en peso de heteropoliácido a celulosa era de 2:1), y el mezclado se realizó durante 2 horas a 70ºC. A continuación, el calentamiento se detuvo, el recipiente se abrió y la mezcla de reacción de hidrólisis se enfrió a temperatura ambiente, mientras se descargaba el vapor de agua extra. A continuación, se añadió etanol en tres ciclos a la mezcla de reacción de hidrólisis, se agitó y el material 3 filtrado (fracción sólida que incluía sacáridos) y la solución de etanol y heteropoliácido fueron separados y recuperados de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se añadió agua destilada a la fracción sólida, que incluía los sacáridos, y se agitó durante 10 min. No pudo confirmarse la presencia de residuos en la solución acuosa obtenida, pero la solución fue filtrada adicionalmente y se obtuvo una solución acuosa de sacárido. El rendimiento de los monosacáridos fue del 73,1% y el factor de recuperación del heteropoliácido fue del 99,7%.

Ejemplo Comparativo 2. Previamente, se colocó agua destilada en un recipiente de reacción sellado, la temperatura se elevó a una temperatura de reacción predeterminada (70ºC), se obtuvo un estado de presión de vapor saturado en el interior del recipiente, y se provocó que el vapor de agua se adhiriera a la superficie interior del recipiente. A continuación, se cargaron 0,5 kg de celulosa en el recipiente. Un total de 1 kg de un heteropoliácido (ácido fosfotúngstico) para el que la cantidad de agua de cristalización había sido medida previamente, agua destilada (55,6 g) en una cantidad que representa la escasez de agua (el agua de un componente de presión de vapor saturado a 70ºC fue excluida) con respecto a la suma total de la cantidad necesaria para llevar el agua de cristalización del heteropoliácido al 100% y la cantidad de agua (55,6 g) necesaria para hidrolizar la celulosa y obtener la glucosa, y un heteropoliácido convertido a un estado pseudo-fundido calentando a 70ºC, se cargaron, a continuación, en el recipiente (la relación entre los pesos de heteropoliácido a celulosa era de 2:1), y se calentó y se agitó durante 2 horas a 70ºC. Sin embargo, la agitación en el recipiente no se realizó con eficacia, la temperatura del heteropoliácido cayó, el estado pseudo-fundido no se pudo mantener, y sólo se calentó y ennegreció la parte inferior del recipiente. A continuación, se detuvo el calentamiento, se abrió el recipiente y la mezcla de reacción de hidrólisis se enfrió a temperatura ambiente, mientras se descargaba el vapor de agua extra. A continuación, se añadió etanol en tres ciclos a la mezcla de reacción de hidrólisis, se agitó y el material 3 filtrado (fracción sólida que incluía los sacáridos) y la solución de etanol y heteropoliácido fueron separados y recuperados de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se añadió agua destilada a la fracción sólida, que incluía los sacáridos, y se agitó durante 10 min. Debido a que se confirmó la presencia del residuo (20% en peso de material filtrado) en la solución acuosa obtenida, la solución se filtró y se obtuvo una solución acuosa de sacárido. El rendimiento de los monosacáridos fue del 34,3% y el factor de recuperación del heteropoliácido

fue del 96,2%.

Resultados. La cantidad cargada de celulosa, la cantidad usada de heteropoliácido, el rendimiento de los monosacáridos y el factor de recuperación del heteropoliácido obtenido en los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Cantidad cargada de celulosa	Cantidad usada de heteropoliácido	Rendimiento de los monosacáridos	Factor de recuperación del heteropoliácido
Ejemplo 1	0,5 kg	250 g	72,5%	99,2%
Ejemplo 2	0,5 kg	250 g	74,4%	99,1%
Ejemplo Comparativo 1	0,5 kg	500 g	73,1%	99,7%
Ejemplo Comparativo 2	0,5 kg	500 g	34,3%	96,2%

Tal como se muestra en la Tabla 1, comparando el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 con el Ejemplo Comparativo 1, la relación (relación en peso) de la cantidad usada de heteropoliácido y la cantidad cargada de celulosa era (celulosa:heteropoliácido = 2:1) en los Ejemplos 1 y 2 y (celulosa:heteropoliácido = 1:1) en el Ejemplo Comparativo 1, pero el rendimiento de los monosacáridos y el factor de recuperación de heteropoliácido eran los mismos.

Cuando se comparan el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo Comparativo 2, la diferencia entre los mismos es que la celulosa se cargó en el recipiente después de cargar el heteropoliácido que fue convertido a un estado pseudo-fundido por calentamiento en el Ejemplo Comparativo 1, mientras que el heteropoliácido que fue convertido a un estado pseudo-fundido por calentamiento fue cargado después de cargar la celulosa en el recipiente en el Ejemplo Comparativo 2. Sin embargo, en el Ejemplo Comparativo 2, en el que la celulosa fue la primera en ser cargada, la temperatura del heteropoliácido se redujo por la celulosa y el heteropoliácido asumió un estado sólido. Como resultado, la celulosa y el ácido heteropoliácido no pudieron ser agitados efectivamente, y la celulosa que no estaba en contacto con el heteropoliácido en la parte inferior del recipiente simplemente se calentó y se quemó. Como resultado, la cantidad de residuo era grande y el rendimiento del monosacárido disminuyó en gran medida al 34,3%. Tal como se ha descrito anteriormente, en el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo Comparativo 2 en el que el heteropoliácido se usa en un estado pseudo-fundido, es importante mantener el estado pseudo-fundido del heteropoliácido. Como resultado, se impone una limitación en el orden en el que los materiales de partida se cargan en el recipiente y también en la temperatura mantenida en el interior del recipiente.

Por el contrario, en el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2, el disolvente orgánico se usa como un catalizador de la reacción y el heteropoliácido se disuelve en el disolvente orgánico. Por lo tanto, el estado disuelto del heteropoliácido se mantiene y la miscibilidad del heteropoliácido y la celulosa y la reactividad de glucosilación de la celulosa no se ven afectados incluso si se cambia el orden de carga de la solución de disolvente orgánico que incluye el heteropoliácido y la celulosa. De esta manera, con el procedimiento en el que un heteropoliácido se disuelve en un disolvente orgánico y el disolvente orgánico se usa como disolvente de reacción, no es necesario prestar atención al orden en el que los materiales de partida se cargan en el recipiente ni a mantener la temperatura en el interior del recipiente. Además, el grado de libertad en el diseño del equipo es elevado.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para hidrolizar un material fibroso vegetal para producir y separar un sacárido que incluye glucosa, que comprende:

un procedimiento de hidrólisis para hidrolizar la celulosa contenida en el material fibroso vegetal y producir glucosa en un disolvente orgánico que es un alcohol que tiene de 6 a 10 átomos de carbono y en el que se disuelve un catalizador de agrupación ácida, y

un procedimiento de separación de sacáridos para separar una mezcla de reacción después del procedimiento de hidrólisis en una fracción líquida, que incluye el catalizador de agrupación ácida y el disolvente orgánico, y una fracción sólida, que incluye el sacárido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que

el disolvente orgánico es un disolvente orgánico polar, de alto punto de ebullición, que tiene un punto de ebullición superior a la temperatura de reacción en el procedimiento de hidrólisis y apenas disuelve el sacárido.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que

una solubilidad del catalizador de agrupación ácida en el disolvente orgánico es igual o superior a 50 g/100 ml.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que

el punto de ebullición del disolvente orgánico es igual o superior a 90ºC.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que

una solubilidad del sacárido en el disolvente orgánico es igual o inferior a 1,0 g/100 ml.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que

una constante dieléctrica específica del disolvente orgánico está comprendida en un intervalo de 8 a 18.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que

el disolvente orgánico es al menos uno de entre 1-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 1-decanol, y 1-nonanol.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el procedimiento de hidrólisis se realiza bajo una presión desde la presión normal a 1 MPa, y a una temperatura igual o inferior a 140ºC.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el catalizador de agrupación ácida es un heteropoliácido.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que

en el procedimiento de separación de sacáridos, un disolvente orgánico adicional, que es compatible con el disolvente orgánico y tiene una capacidad para disolver el catalizador de agrupación ácida que es mayor que la del disolvente orgánico y un punto de ebullición que es menor que el del disolvente orgánico, se añade a la mezcla de reacción después del procedimiento de hidrólisis, y se realiza una separación sólido-líquido en una fracción líquida, que incluye el catalizador de agrupación ácida, el disolvente orgánico y el disolvente orgánico adicional, y una fracción sólida, que incluye el sacárido.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que

el disolvente orgánico adicional y una solución de disolvente orgánico en la que se disuelve el catalizador de agrupación ácida en el disolvente orgánico son separados mediante destilación de la fracción líquida.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que

el disolvente orgánico adicional incluye al menos uno de entre etanol, metanol, n-propanol, éter dietílico y éter diisopropílico.

FIG. 1

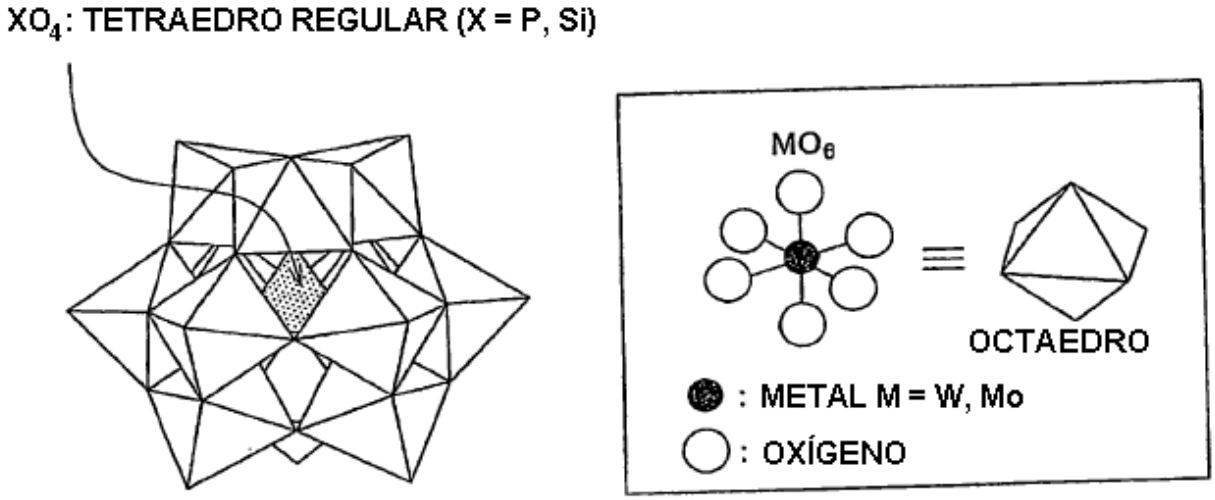

XO4: TETRAEDRO REGULAR (X = P, Si)
MO6
≡
OCTAEDRO
: METAL M = W, Mo
: OXÍGENO

FIG. 2

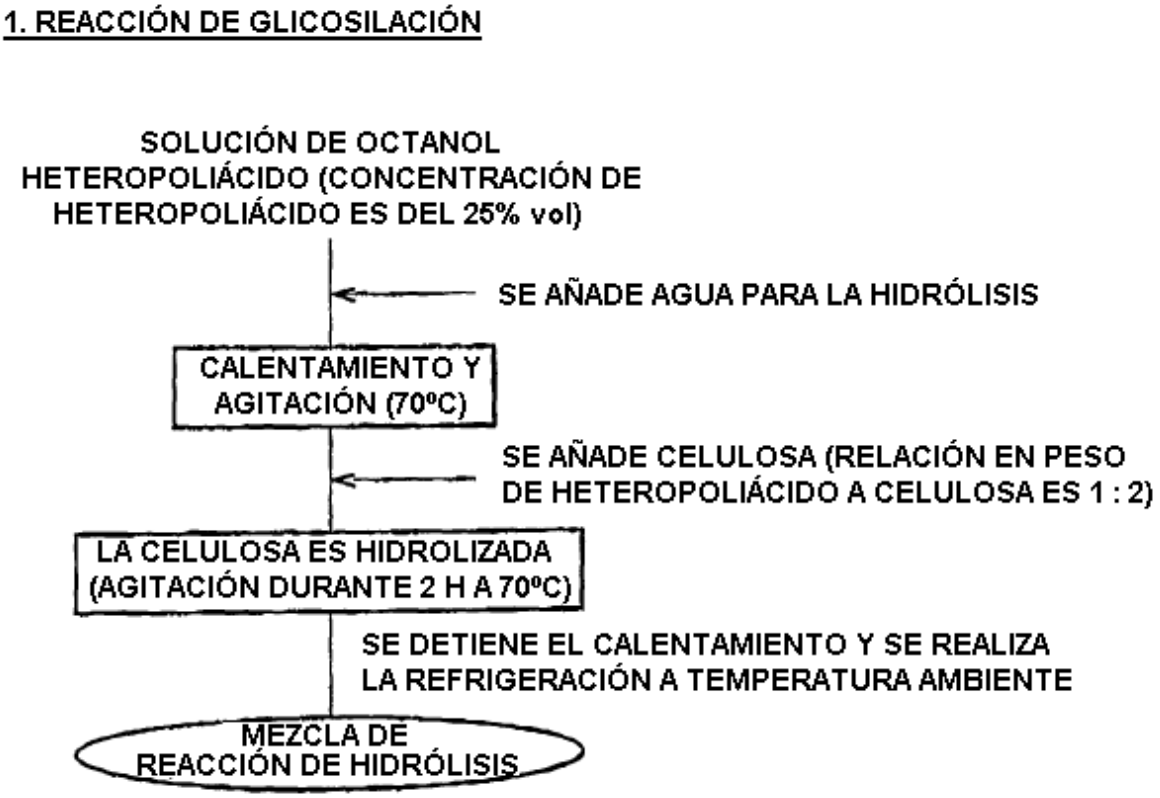
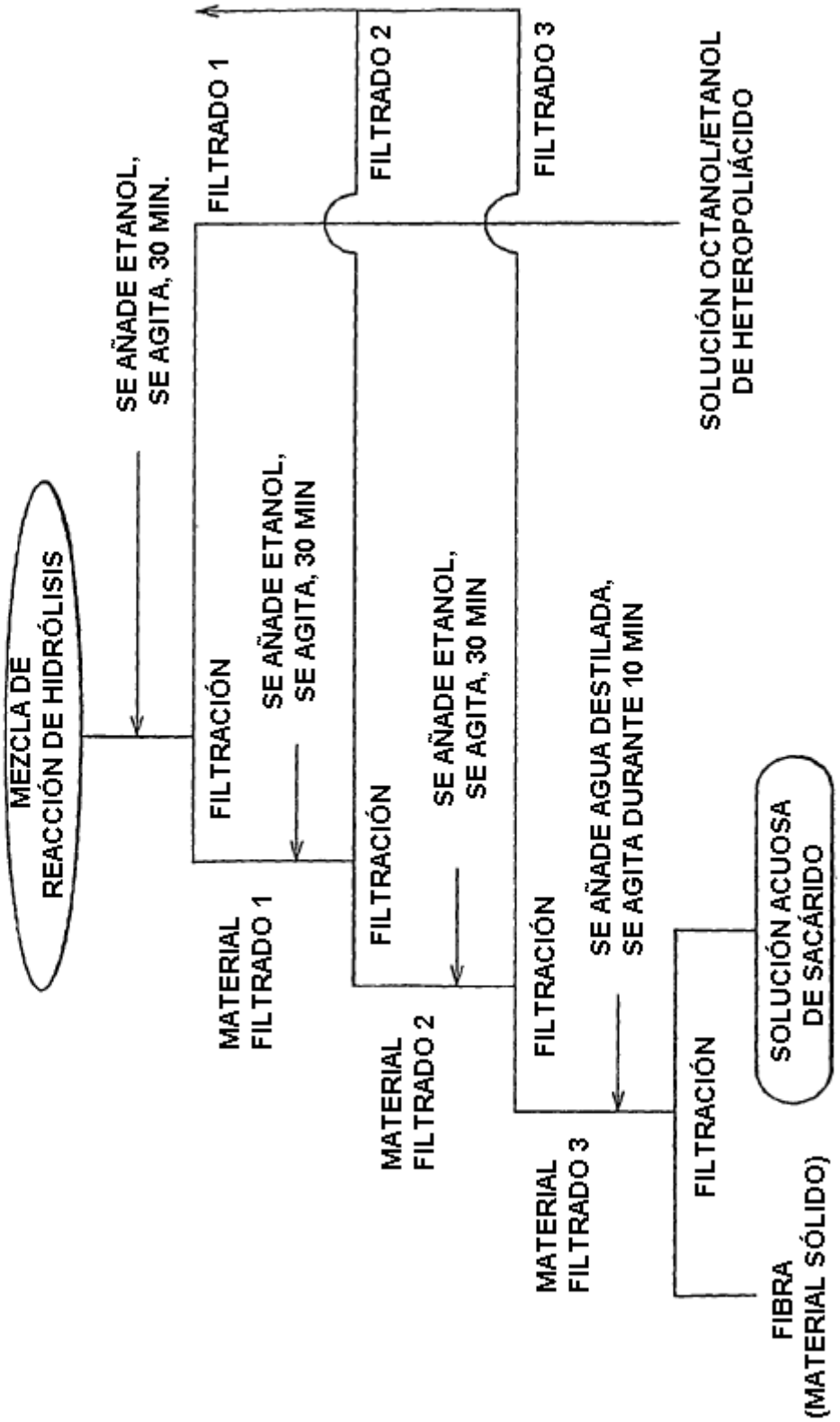
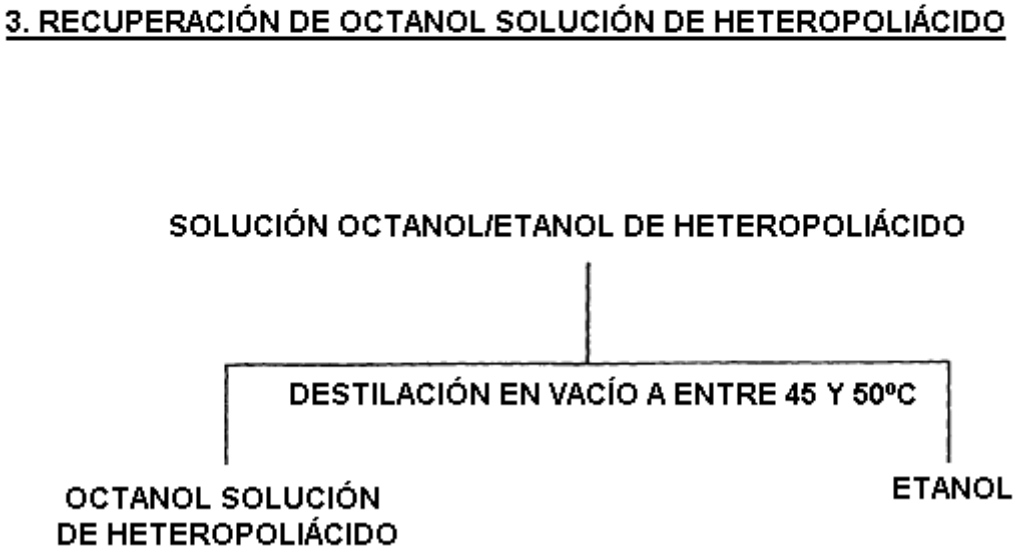

1. REACCIÓN DE GLICOSILACIÓN
SOLUCIÓN DE OCTANOL HETEROPOLIÁCIDO (CONCENTRACIÓN DE HETEROPOLIÁCIDO ES DEL 25% vol)
SE AÑADE AGUA PARA LA HIDRÓLISIS
CALENTAMIENTO Y AGITACIÓN (70ºC)
SE AÑADE CELULOSA (RELACIÓN EN PESO DE HETEROPOLIÁCIDO A CELULOSA ES 1 : 2)
LA CELULOSA ES HIDROLIZADA (AGITACIÓN DURANTE 2 H A 70ºC)
SE DETIENE EL CALENTAMIENTO Y SE REALIZA LA REFRIGERACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE
MEZCLA DE REACCIÓN DE HIDRÓLISIS

FIG. 3

2. PROCEDIMIENTO DE SEPARACIÓN



F I G . 4


3. RECUPERACIÓN DE OCTANOL SOLUCIÓN DE HETEROPOLIÁCIDO
SOLUCIÓN OCTANOL/ETANOL DE HETEROPOLIÁCIDO
DESTILACIÓN EN VACÍO A ENTRE 45 Y 50ºC
OCTANOL SOLUCIÓN DE HETEROPOLIÁCIDO
ETANOL