

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 882**

51 Int. Cl.:

C13K 1/02 (2006.01)

C12P 7/06 (2006.01)

C12P 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2010 E 10715524 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2013 EP 2425024**

54 Título: **Proceso para la hidrólisis de la celulosa**

30 Prioridad:

28.04.2009 US 173548 P

29.04.2009 SE 0950287

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

29.05.2013

73 Titular/es:

HELI INOVATIO HANDELSBOLAG (100.0%)

Bygatan 15

171 49 Solna, SE

72 Inventor/es:

HENRIKSSON, GUNNAR y

LINDSTRÖM, MIKAEL

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 404 882 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

Proceso para la hidrólisis de la celulosa.

Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso para mejorar la degradación de la celulosa.

5 Antecedentes

La celulosa es un constituyente importante de las plantas y comprende unidades de glucosa anhidra. Cuando la celulosa se despolimeriza, puede obtenerse glucosa, la cual puede utilizarse para muchos propósitos diferentes con inclusión de la fabricación de etanol utilizando levadura.

La degradación de la celulosa es complicada debido a la capacidad de resistencia del material.

10 Cuando la celulosa se hidroliza con ácidos concentrados, se forman subproductos que pueden actuar como inhibidores para la levadura en un paso subsiguiente de la fabricación de etanol. Con objeto de conseguir una degradación total de la celulosa, se requiere una larga duración de la hidrólisis, y durante una hidrólisis prolongada la celulosa disuelta puede reaccionar ulteriormente y formar inhibidores de la levadura.

15 Otro enfoque consiste en degradar la celulosa con enzimas. Sin embargo, los procesos enzimáticos actuales son costosos, principalmente porque son lentos y porque las enzimas son relativamente caras.

Otro enfoque adicional es la hidrólisis con ácido diluido. Este enfoque adolece también de problemas de degradación lenta.

Existen varias medidas conocidas para disolver la celulosa para diversas aplicaciones que incluyen la fabricación de fibras celulósicas regeneradas. En tales procesos se utilizan a menudo productos químicos caros.

20 Zhao et al., en *Biotechnology and Bioengineering*, pp. 1320-1328, Vol. 99, No. 6, 2008 dan a conocer el tratamiento de haces de fibras de madera con NaOH y NaOH/urea. Se expone el tratamiento con NaOH fría. La pulpa tratada se neutraliza. Cualquier cantidad de celulosa que se disuelva en la solución de NaOH ya no se utiliza aparentemente. Se expone que el tratamiento con NaOH fría es ventajoso. El rendimiento se mejora con pretratamiento.

25 WO 2008/095098 da a conocer un proceso para la fabricación de azúcar a partir de biomasa, donde la biomasa se somete a pretratamiento con solución alcalina para mejorar la hidrólisis subsiguiente. La temperatura se incrementa y es 50-150°C, preferiblemente 80-140°C.

30 Jeihanipour et al, en *Biorecourse Technology*, pp. 1007-1010, Vol. 100, 2009 dan a conocer el pretratamiento alcalino de linters de algodón seguido por hidrólisis enzimática. Se expone que las temperaturas bajas mejoran el proceso. El material celulósico que se utiliza no se disuelve o suspende en la solución alcalina, permaneciendo sólido. Un problema en esta tecnología es que algo del material celulósico se disuelve y se desecha, lo cual reduce el rendimiento.

EP 0 344 371 A1 da a conocer un método para la producción de monosacáridos por hidrólisis de materiales lignocelulósicos. No se produce disolución alguna de la celulosa, en la que se recupere la celulosa disuelta. La celulosa se lava, pero la celulosa que se disuelve no se recupera aparentemente.

35 US 4.089.745 da a conocer un proceso para conversión enzimática de celulosa de cáscara de maíz en glucosa. De nuevo, no se produce disolución alguna de la celulosa, en la que se recupere la celulosa disuelta. La celulosa se lava, pero la celulosa que se disuelve no se recupera aparentemente.

US 2008/0102502 A1 concierne a la recuperación de sal inorgánica durante el procesamiento de alimentaciones lignocelulósicas. Se menciona que puede utilizarse dióxido de carbono para ajustar el pH.

40 Existe necesidad de un proceso mejorado para la degradación de la celulosa.

Sumario

Es un objeto de la presente invención obviar al menos algunas de las desventajas de la técnica anterior y proporcionar un proceso mejorado para el tratamiento de la celulosa.

45 En un primer aspecto, se proporciona un proceso para la hidrólisis de la celulosa que comprende los pasos secuenciales: (a) mezclar celulosa con una viscosidad inferior a 900 ml/g con una solución acuosa para obtener un líquido, en donde las partículas que comprenden celulosa en dicho líquido tienen un diámetro de 200 nm como máximo, en donde la temperatura de la solución acuosa es inferior a 35°C, y en donde el pH de la solución acuosa es superior a 12, (b) someter el líquido a al menos uno de los pasos: (i) reducir el pH del líquido en al menos 1 unidad de pH, y (ii) aumentar la temperatura al menos en 20°C, y (c) hidrolizar la celulosa.

En un segundo aspecto, se proporciona glucosa fabricada de acuerdo con el proceso.

En un tercer aspecto, se proporciona etanol fabricado de acuerdo con el proceso.

Aspectos y realizaciones adicionales se definen en las reivindicaciones adjuntas, que se incorporan específicamente en esta memoria por referencia.

- 5 Las ventajas incluyen que se proporciona la posibilidad de hidrolizar la celulosa más rápidamente y en mayor proporción después del tratamiento con un rendimiento mejorado.

Una ventaja es que el rendimiento se incrementa comparado con los métodos que desechan una solución de tratamiento alcalino. En el presente método, el material celulósico se trata con una solución alcalina, y la solución alcalina, que comprende inevitablemente celulosa, no se desecha.

- 10 Otra ventaja es que el líquido puede bombearse, dado que es una solución y/o un sistema coloidal con partículas no mayores que 200 nm.

Otra ventaja es que el desecho del material celulósico se reduce o incluso se elimina.

Otra ventaja adicional es que la celulosa hidrolizada es más fácil de fermentar por ejemplo a etanol, dado que se forman menos o nada de subproductos durante la hidrólisis.

- 15 Otra ventaja es que el proceso puede utilizarse tanto para la hidrólisis enzimática como para la hidrólisis ácida de la celulosa.

Comparado con los métodos conocidos, el presente proceso es fácil de realizar en un montaje en gran escala.

Definiciones

- 20 Antes de exponer y describir la invención en detalle, debe entenderse que esta invención no se limita a los compuestos, configuraciones, pasos de método, sustratos, y materiales particulares expuestos en esta memoria, dado que tales compuestos, configuraciones, pasos de método, sustratos, y materiales pueden variar en cierto grado. Debe entenderse también que la terminología empleada en esta memoria se utiliza únicamente para el propósito de describir realizaciones particulares, y no debe considerarse limitante, dado que el alcance de la presente invención está limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas y equivalentes de las mismas.

- 25 Debe tenerse en cuenta que, como se utilizan en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un/una", y "el/la" incluyen los plurales correspondientes, a no ser que el contexto dicte claramente otra cosa.

- 30 Si no se define nada más, debe entenderse que cualesquiera términos y la terminología científica utilizados en esta memoria tienen los significados entendidos comúnmente por los expertos en la técnica a la que se refiere esta invención.

A no ser que se indique claramente, todos los porcentajes se calculan en peso.

El término "aproximadamente", como se utiliza en conexión con un valor numérico a lo largo de la descripción y las reivindicaciones, denota un intervalo de exactitud habitual y aceptable para una persona experta en la técnica. Dicho intervalo es $\pm 10\%$.

- 35 La expresión "sistema coloidal" se utiliza en esta memoria para designar un sistema que comprende dos fases separadas, una fase dispersa y una fase continua. La fase dispersa comprende partículas con un diámetro medio comprendido entre 5 y 200 nm. En la presente invención, un sistema coloidal comprende partículas que contienen celulosa con un diámetro medio comprendido entre 5 y 200 nm en una fase acuosa continua, donde la fase acuosa puede comprender celulosa disuelta y otras sustancias disueltas.

- 40 El "diámetro" de una partícula irregular, como se utiliza en esta memoria, es la distancia más larga entre dos puntos en su superficie.

El término "fluido" se utiliza en esta memoria para designar una sustancia que se deforma (fluye) continuamente bajo un esfuerzo de cizalla aplicado. Dicho fluido comprende la totalidad de líquidos y gases.

- 45 "Hidrólisis" se utiliza en esta memoria para designar un proceso en el cual un compuesto químico se descompone por interacción con agua.

"Líquido" se utiliza en esta memoria para designar un fluido que puede formar libremente una superficie distinta en los límites de su material a granel. El término líquido abarca tanto soluciones como sistemas coloidales tales como una suspensión coloidal.

"Solución" se utiliza en esta memoria para designar una mixtura homogénea que comprende al menos una sustancia disuelta en un disolvente.

El término "viscosidad" para una mixtura acuosa de celulosa es un término estándar dentro de la industria de la pasta papelera y el papel. El término es bien conocido por las personas expertas en la técnica de la celulosa que incluyen la fabricación de pasta papelera y de papel. Su valor está relacionado con el grado medio de polimerización de la celulosa, es decir de la longitud de las cadenas individuales de celulosa. Un valor alto indica que la celulosa tiene cadenas largas y grado de polimerización elevado, mientras que un valor bajo indica que la celulosa tiene un grado de polimerización reducido. El valor de la viscosidad es proporcional al peso molecular medio de las moléculas de celulosa. El número limitante de la viscosidad ("viscosidad") en la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas se determina de acuerdo con ISO 5351. "Pulps - Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (CED) solution Reference number 5351:2004(E), International Organization for Standardization, Ginebra, Suiza.

Descripción detallada

Se proporciona un proceso para la hidrólisis de la celulosa que comprende los pasos secuenciales: (a) mezclar celulosa con una viscosidad inferior a 900 ml/g con una solución acuosa para obtener un líquido, donde las partículas que comprenden celulosa en dicho líquido tienen un diámetro de 200 nm como máximo, en donde la temperatura de la solución acuosa es inferior a 35°C, y en donde el pH de la solución acuosa es superior a 12, (b) someter el líquido a al menos uno de los pasos: (i) disminución del pH del líquido en al menos 1 unidad de pH y (ii) aumento de la temperatura al menos en 20°C, y (c) hidrólisis de la celulosa.

La celulosa se mezcla con la solución acuosa de tal modo que se obtiene un líquido. El líquido que se obtiene es una solución de celulosa en la solución acuosa o una combinación de una solución de celulosa y un sistema coloidal con partículas dispersas que comprenden celulosa en la solución acuosa. Las partículas que comprenden celulosa tienen un diámetro de 200 nm o menos. En una realización, el diámetro de partícula es de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 200 nm.

En una realización, la viscosidad de la celulosa es inferior a 900 ml/g. En una realización, la viscosidad de la celulosa es inferior a 700 ml/g.

En una realización existe un paso antes del paso a), en el cual la viscosidad de la celulosa que tiene una viscosidad superior a 900 ml/g se reduce por debajo de 900, preferiblemente por debajo de 700 ml/g. Esto es particularmente útil cuando debe tratarse celulosa con una viscosidad superior a 900 ml/g. En una realización, el tratamiento con ácido se utiliza para reducir la viscosidad de la celulosa.

En realizaciones alternativas, la degradación se lleva a cabo utilizando un sistema generador de radicales. Ejemplos incluyen la reacción de Fenton (es decir, iones de metales de transición y peróxido de hidrógeno), hipoclorito, e hidrólisis alcalina a temperatura elevada. Un reactivo de Fenton más preciso es una solución de peróxido de hidrógeno y un catalizador de hierro. En una realización, la viscosidad se reduce antes del paso a) por tratamiento con al menos un método seleccionado de tratamiento con reactivo de Fenton y tratamiento con una solución alcalina.

En una realización, la solución acuosa en el paso a) comprende al menos una base fuerte. En una realización, la solución acuosa en el paso a) comprende NaOH. NaOH es una vía adecuada y económica para conseguir un pH alto en este método. En una realización, la solución acuosa comprende al menos 2% en peso de NaOH. En una realización, la solución acuosa comprende al menos 5% en peso de NaOH. En una realización, la solución acuosa comprende al menos 8% en peso de NaOH. En una realización, la solución acuosa comprende al menos 10% en peso de NaOH.

En una realización, el líquido se filtra entre el paso a) y el paso b). En otra realización, el líquido se centrifuga entre el paso a) y el paso b) a fin de eliminar impurezas. Es ventajoso que el proceso proporcione esta posibilidad de eliminar las impurezas que no se hayan disueltas en el líquido.

En una realización, el pH se reduce en el paso b) por adición de un ácido. Esto tiene el efecto de precipitar la celulosa del líquido. En una realización, el ácido es ácido sulfúrico.

En una realización alternativa, el pH se reduce en el paso b) por adición de CO₂. Asimismo, puede emplearse H₂CO₃ particularmente en combinación con CO₂. Así, se describe una realización en la cual el pH se reduce en el paso b) por adición de al menos una entidad química seleccionada de CO₂ y H₂CO₃. Esto es ventajoso para uso en escala industrial, en la que el CO₂ puede reciclarse en el proceso de acuerdo con métodos bien conocidos para una persona experta en la técnica de la fabricación del papel.

En una realización, la temperatura es inferior a 20°C en el paso a). En una realización, la temperatura es inferior a 15°C en el paso a). En una realización, la temperatura es inferior a 10°C en el paso a). En una realización, la temperatura es inferior a 4°C en el paso a). Es beneficiosa una temperatura inferior, aunque el proceso puede llevarse a cabo a la temperatura ambiente, es decir a aproximadamente 20°C.

En una realización, la celulosa que no se ha disuelto y/o suspendido hasta un tamaño de partícula inferior a 200 nm en el paso a) se recicla al paso a). De este modo, puede minimizarse cualquier desecho de celulosa. En una realización, las fibras que son mayores de 200 nm se eliminan en el paso a).

5 En una realización, el paso b) va seguido por una hidrólisis enzimática de la celulosa. La celulosa se hidroliza para producir glucosa.

En una realización alternativa, el paso b) va seguido por hidrólisis ácida de la celulosa.

En una realización, el producto de la hidrólisis se utiliza para la fabricación de etanol. La glucosa formada durante la hidrólisis se utiliza para la fabricación de etanol. En una realización, el etanol se fabrica por fermentación. La fermentación de glucosa a etanol es bien conocida y familiar para una persona experta en la técnica.

10 En un segundo aspecto, se proporciona glucosa fabricada por hidrólisis de acuerdo con el proceso anterior. La glucosa puede utilizarse de muchas maneras que incluyen la fabricación de etanol, y como materia prima para diferentes polímeros/productos químicos.

En un tercer aspecto, se proporciona etanol fabricado de acuerdo con el proceso anterior. El etanol puede utilizarse por ejemplo como aditivo combustible para combustibles de automoción.

15 Otras características y usos de la invención y sus ventajas asociadas serán evidentes para una persona experta en la técnica después de la lectura de esta descripción y los ejemplos adjuntos.

20 Debe entenderse que esta invención no se limita a las realizaciones particulares que se muestran aquí. Los ejemplos que siguen se proporcionan para propósitos ilustrativos y no deben entenderse como limitantes del alcance de la invención dado que el alcance de la presente invención está limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas y equivalentes de las mismas.

Ejemplos

Ejemplo 1: Disolución de diferentes celulosas a 4°C

25 Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina), linters de algodón, pasta al sulfito, pasta kraft de abedul. La viscosidad de las muestras se midió de acuerdo con ISO 5351. Éste es un método para obtener un valor de viscosidad que depende del grado de polimerización de principalmente la celulosa en las muestras; cuanto mayor es la viscosidad, tanto mayor es el grado de polimerización de las muestras.

Condiciones de tratamiento: Se añadieron en cada caso muestras de 1 g a 50 ml de NaOH al 10% a 4°C, y se sometieron a agitación magnética durante aprox. 1 h.

Las soluciones se evaluaron con respecto al grado de transparencia que exhibían.

Muestra	Aspecto	Viscosidad (ml/g)
Avicel	Una sola fase y transparente	120
Pasta kraft de abedul	Algo de sustancia suspendida en la solución, no disuelta totalmente	710
Línter de algodón	Algo de sustancia suspendida en la solución, no disuelta totalmente	900
Pasta al sulfito	Algo de sustancia suspendida en la solución, no disuelta totalmente	550

30 Únicamente Avicel se disuelve por completo. Los otros materiales no son totalmente monofásicos. El Avicel tiene cadenas de celulosa más cortas. Las muestras no transparentes indican que la celulosa no se ha disuelto por completo.

Ejemplo 2: Disolución en concentración variable de la celulosa

35 Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina)

ES 2 404 882 T3

Condiciones de tratamiento: Se añadieron 1 g o 2 g de celulosa a 50 ml de NaOH al 10% a temperatura variable, y se sometieron a agitación magnética durante aprox. 1 h.

	Aspecto	
Temperatura	Muestra de 1 g	Muestra de 2 g
4°C	Una sola fase y transparente	Una sola fase, no tan transparente, algo lechosa
10°C	Una sola fase y transparente	Una sola fase, lechosa
Temperatura Ambiente	Una sola fase, no tan transparente	Una sola fase, color amarillo claro
40°C	Dos fases, algo de precipitado	-

Ejemplo 3: Disolución a concentración variable

5 Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina)

Condiciones de tratamiento: muestras de 0,05 g, 0,1 g, 0,25 g, 0,5 g, 1 g de Avicel en 50 ml de NaOH al 1%, 5%, 8%, y 10% respectivamente. Todos los experimentos se realizaron a 4°C.

Las soluciones se evaluaron en cuanto a la disolución o no del Avicel.

C_{NaOH} Avicel/g	1%	5%	8%	10%
0,1	disuelto	disuelto	disuelto	disuelto
0,2	disuelto	disuelto	disuelto	disuelto
0,5	No disuelto	disuelto	disuelto	disuelto
1	-	-	-	disuelto
2	-	-	-	disuelto

- 10 A medida que aumenta la concentración de NaOH, se disolverá más Avicel (como referencia, una solución de NaOH al 2% tiene un pH de aproximadamente 12,8 a 25°C).

Ejemplo 4: Hidrólisis ácida en ácido sulfúrico al 40% con temperatura de pretratamiento variable

Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina) y Avicel pretratado con NaOH.

- 15 Condiciones de tratamiento: Hidrólisis ácida de las muestras de 1 g y 2 g con ácido sulfúrico al 40% en un baño de agua a 90°C durante 1 h y 3 h respectivamente.

La evaluación se realizó por medida del peso del residuo sólido.

Nombre de la muestra	Tiempo	Peso de residuo sólido	
		Muestra de 1 g/g	Muestra de 2 g/g
Avicel Original	1h	0,357	0,944
	3h	0,336	0,896
Pre-tratada a 4°C	1h	0,032	0,45
	3h	0,008	0,179
Pre-tratada a 10°C	1h	0,035	0,35
	3h	0,007	0,28
Pre-tratada a TA	1h	0,041	0,492
	3h	0,015	0,284

Para las muestras de 1 g, el pretratamiento a temperaturas más altas produce un efecto acusado sobre la degradación. Se registraba también un efecto acusado para las muestras de 2 g.

Ejemplo 4: Hidrólisis enzimática de las muestras pretratadas con temperatura de pretratamiento variable

- 5 Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina), y Avicel pretratado con NaOH.

El pretratamiento se realizó por disolución del Avicel (1 g) en 50 ml de NaOH al 10% a 4°C. La precipitación se realizó por ajuste del pH a 7 con ácido sulfúrico.

Condiciones de tratamiento: Hidrólisis enzimática de las muestras de 1 g o 2 g con 1 ml de Novozym 342® (un producto semi-comercial de Novozymes A/S que comprenden celulasas) y 30 ml de tampón de fosfato de sodio 20 mM (pH = 7,01) en baño de agua a 40°C durante 5 h y 20 h.

- 10

La evaluación se realizó por medida del peso del residuo sólido. Se efectuó compensación por el contenido de agua ("peso seco").

Nombre de las Muestras	Tiempo	Peso de residuo sólido	
		Muestra de 1 g /g	Muestra de 2g /g
Avicel Original	5h	0,862	1,797
	20h	0,835	1,682
Pre-tratada a 4°C	5h	0,47	1,217
	20h	0,248	0,621
Pre-tratada a 10°C	5h	0,44	1,269
	20h	0,185	0,799
Pre-tratada a TA	5h	0,594	1,265
	20h	0,303	1,101

- 15 Está claro que el pretratamiento da lugar a una degradación aumentada tanto para las muestras de 1 g como para las de 2 g. Una temperatura más baja proporciona un resultado mejorado, al menos para las muestras de 2 g.

Ejemplo 5: Disolución a concentración variable

Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina)

ES 2 404 882 T3

Condiciones de tratamiento: Se añadieron 0,05 g, 0,25 g, 0,5 g, 1 g, 2,5 g, 5 g de celulosa a 50 ml de NaOH al 10% a 4°C, y se sometieron a agitación magnética durante aprox. 1 h.

Las soluciones se evaluaron en cuanto a la transparencia que exhibían

Avicel/g	Aspecto
0,1	Solución muy clara
0,5	Una sola fase y transparente, pero no muy clara
1,0	Una sola fase, transparente
2	Una sola fase, transparente
4	Una sola fase, no transparente, color ligeramente amarillo claro
5	Prácticamente opaca, como un coloide
10	No puede disolverse

- 5 Cuando la concentración de Avicel alcanza cierto punto, la muestra se transformará en un coloide, y no una solución verdadera. Durante la etapa de disolución, la agitación es muy importante, dado que una agitación intensa puede disolver el Avicel con facilidad y rapidez.

Ejemplo 6: Disolución a temperatura variable

Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina).

- 10 Condiciones de tratamiento: Se añadió 1 g de celulosa a 50 ml de NaOH al 10% a temperatura variable, y se sometió a agitación magnética durante aprox. 1 h. El efecto se consiguió en su mayor parte en el transcurso de 10 minutos.

Las soluciones se evaluaron en cuanto a la transparencia que exhibían. En algunos casos se tomaron fotografías.

Temperatura	Aspecto
4°C	Una sola fase y transparente
10°C	Una sola fase y transparente
Temperatura Ambiente	Una sola fase, no tan transparente
40°C	Dos fases, algo de precipitado

- 15 Todas las celulosas se disolvían a 4°C, 10°C y a la temperatura ambiente, pero a 40°C cuando se detenía la agitación magnética, se formaba cierta cantidad de precipitado. A la temperatura ambiente se obtiene una suspensión estable, que puede tratarse como un fluido desde un punto de vista técnico.

Ejemplo 7: Hidrólisis ácida con concentración variable de ácido sulfúrico

Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina) y Avicel pretratado con NaOH.

- 20 Condiciones de tratamiento: Hidrólisis ácida de las muestras de 1 g con ácido sulfúrico 0,1 M o al 40% en baño de agua a 90°C durante 20 min, 40 min, 1 h, 2 h, y 5 h. Este experimento se realizó con Avicel sin tratar y Avicel que se había disuelto en 50 ml de NaOH al 10% a 4°C. La precipitación se realizó por ajuste del pH a 7 con ácido sulfúrico.

La evaluación se realizó por medida del peso del residuo sólido.

Hidrólisis ácida con H₂SO₄ 0,1 M

Tiempo/h	Avicel/g	Muestra pretratada/g
1/6	0,952	0,924
1/3	0,953	0,918
2/3	0,948	0,906

1	0,946	0,913
2	0,943	0,897
5	0,942	0,901

Hidrólisis ácida con H₂SO₄ al 40%

Tiempo/h	Avicel/g	Muestra pretratada/g
1/6	0,674	0,444
1/3	0,684	0,511
2/3	0,624	0,434
1	0,559	0,492
2	0,391	0,142
5	0,358	0,044

- 5 Los efectos son notables para la hidrólisis con H₂SO₄ al 40%. Esta es más rápida, y la celulosa no pretratada tiende a alcanzar sólo 60% de degradación. El ácido muy diluido no conseguía una degradación fuerte para ninguna de las celulosas, pero sin embargo había una diferencia significativa entre la celulosa pretratada y el control.

Ejemplo 8: Hidrólisis enzimática de la celulosa pretratada con variación del tiempo

- 10 Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina) y Avicel pretratado con NaOH. El pretratamiento se realizó por disolución de 1 g de Avicel en 50 ml de solución de NaOH al 10% a 4°C seguido por precipitación de la muestra con ácido sulfúrico, es decir, ajustando el pH a 7 a la temperatura ambiente.

- 15 Condiciones de tratamiento: se mezcló 1 g de celulosa tratada con 1 ml de Novozym 342® (correspondiente a 90 ECU. ECU es una unidad de actividad enzimática utilizada por el fabricante y descrita en la publicación "Determination of Endo-Cellulase Activity using CMC Vibration Viscometry" publicada por Novozymes® A/S.) y 30 ml de tampón de fosfato de sodio 20 mM (pH = 6,96) en baño de agua a 40°C durante 30 min, 2 h, 4 h, 7 h, 24 h, 48 h. Novozym 342® es una mezcla comercial de enzimas degradantes de la celulosa producidas por la compañía Novozymes® A/S.

La evaluación se realizó por medida del peso del residuo sólido, es decir la celulosa que no se degradaba.

Tiempo/h	Avicel sin tratar/g	Muestra Pretratada/g
0,5	0,94	0,708
2	0,919	0,622
4	0,885	0,54
7	0,884	0,391
24	0,746	0,221
48	0,622	0,137

- 20 Como se muestra en la tabla, la degradación es mucho más rápida para la celulosa pretratada. En principio, esto puede utilizarse de dos maneras diferentes; para aumentar el rendimiento de la degradación - como se ve después de 40 h de incubación alrededor del 85% de la celulosa se ha degradado en la celulosa pretratada, en tanto que se degrada sólo 35% del control sin tratar, o para realizar una degradación con un rendimiento específico y por consiguiente hacer mucho más rápida la degradación; como se muestra en la Figura, puede lograrse 50% de degradación de la celulosa pretratada después de alrededor de 5 h, mientras que para el control sin tratar esto
25 requiere posiblemente 60 h (está fuera del tiempo de incubación).

Ejemplo 8: Precipitación de la celulosa con dióxido de carbono

Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina).

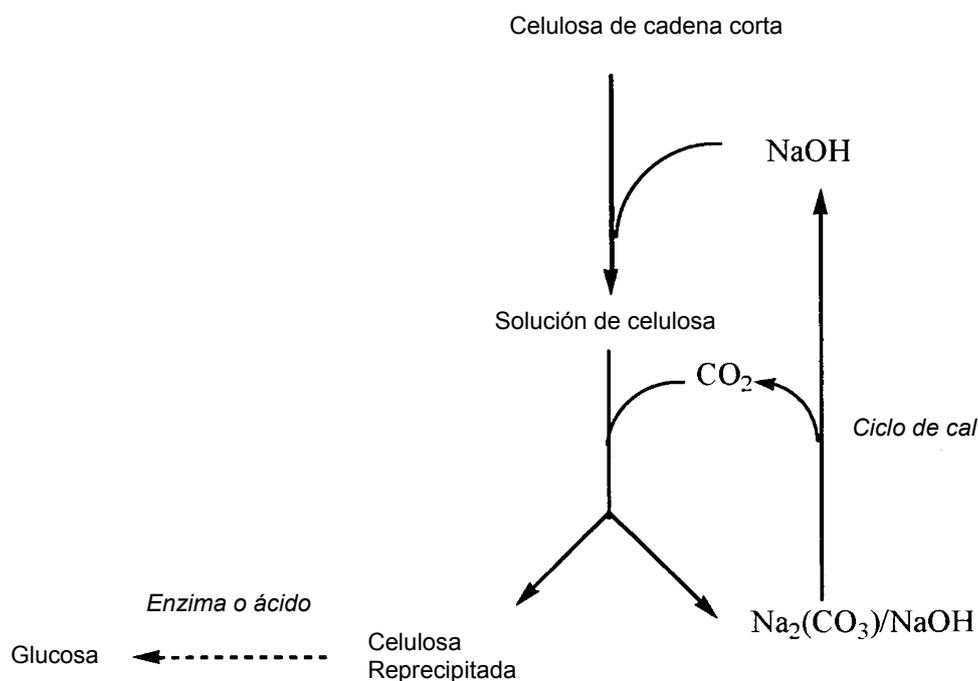
Condiciones de tratamiento: Se disolvió 1 g de Avicel en 50 ml de solución de NaOH al 10% a 4°C, y se precipitó luego con ácido sulfúrico (pH ajustado a pH 7) o por lavado abundante con dióxido de carbono gaseoso. Un vaso de boca ancha con la solución se lavó abundantemente con una corriente de dióxido de carbono gaseoso mientras la solución se mantenía en agitación con un agitador magnético. El precipitado se produjo rápidamente, pero el paso de la corriente gaseosa de lavado se continuó durante 1 hora. El pH era finalmente 10. Un paso continuo de una corriente de lavado durante 30 min no alteraba el pH.

Los precipitados se recogieron y se pesaron.

El rendimiento del precipitado formado con dióxido de carbono era 86,1%, y la precipitación de ácido estaba próxima al 100%.

10 Los resultados demuestran que el ajuste del pH con dióxido de carbono (que forma ácido carbónico) puede utilizarse para precipitar la celulosa, aunque el rendimiento era menor que en el caso del ajuste del pH con ácido sulfúrico. Los resultados demuestran también que el precipitado se produce a un pH superior a 7.

15 La realización de la precipitación de la celulosa con dióxido de carbono presenta varias ventajas, dado que esto hace más fácil el ajuste de las corrientes de proceso en una fábrica de pasta de papel. Esto es debido a que el bicarbonato de sodio formado durante la precipitación puede reconvertirse en hidróxido de sodio con un ciclo de cal. En este proceso, se forma dióxido de carbono que puede utilizarse para la precipitación.



Ejemplo 9: Hidrólisis ácida y enzimática de muestras pretratadas a 40°C

20 Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina) pretratado con NaOH; el pretratamiento se realizó por "disolución" de 1 g de Avicel en 50 ml de NaOH al 10% a 40°C, o temperatura inferior, y se neutralizó posteriormente con ácido sulfúrico a pH 7 a la temperatura ambiente.

Condiciones de tratamiento: Hidrólisis ácida con ácido sulfúrico al 40% en baño de agua a 90°C durante 1 h y 3 h. Idem, hidrólisis enzimática de las muestras de 1 g con 1 ml de Novozym 342® y 30 ml de tampón de fosfato de sodio 20 mM (pH 7,01) en baño de agua a 40°C durante 5 h y 20 h.

25 Evaluación. La evaluación se realizó por medida del peso del residuo sólido.

Hidrólisis ácida de muestras pretratadas a 40°C con ácido sulfúrico al 40%:

Muestra	Residuo sólido/g
1g(1h)	0,431
1g(3h)	0,363
2g(1h)	0,956

Muestra	Residuo sólido/g
2g(3h)	0,81

Hidrólisis enzimática con Novozyme 342®:

Muestra	Avicel original/g	Pretratado a 40°C/g	Pretratado a 20°C (TA)/g	Pretratado a 10°C/g	Pretratado a 4°C/g
5 1g(5h)	0,862	0,686	0,594	0,44	0,47
1g/20h)	0,835	0,548	0,303	0,185	0,248
2g(5h)	1,797	1,593	1,265	1,269	1,217
2g(20h)	1,682	1,324	1,101	0,799	0,621

- 10 El resultado de la degradación enzimática muestra que el efecto es claramente mejor si la disolución se realiza a temperatura más baja. A 40°C no se produce disolución real alguna, pero existe todavía cierta mejora, al menos en el caso de la degradación enzimática.

Ejemplo 10: Hidrólisis enzimática de la celulosa de diversas calidades sometida a pretratamiento con álcali

Calidades de la celulosa:

- 15 Avicel (celulosa microcristalina), viscosidad 120 ml/g. esta celulosa tiene un grado de polimerización bajo, pero tiene un grado de cristalinidad muy alto. Índice de cristalinidad 0,88.

Pasta al sulfito mixta de píceas y pino, totalmente blanqueada, viscosidad 550 ml/g. Esta celulosa tiene un grado de polimerización bajo. La misma se transforma en pasta en condiciones ácidas y tiene una cristalinidad bastante alta. Índice de cristalinidad 0,53.

- 20 Pasta kraft de abedul totalmente blanqueada, viscosidad 710 ml/g. Esta celulosa tiene un grado de polimerización bastante alto. Se transforma en pasta en condiciones alcalinas y contiene muy probablemente cierta proporción de celulosa desordenada hinchada. Índice de cristalinidad 0,43.

Línters de algodón, viscosidad 900 ml/g. Esta celulosa no se transforma en pasta y tiene un grado de polimerización muy alto. La mayoría de las celulosas tienen un grado elevado de cristalinidad. Índice de cristalinidad 0,66.

- 25 Condiciones de tratamiento: Todas las calidades de celulosa se pretrataron con solución de NaOH. El pretratamiento se realizó por disolución de 1 g de celulosa en peso seco en 50 ml de solución de NaOH al 10% a 4°C, después de lo cual se precipitó la muestra con ácido sulfúrico (neutralización de la solución a pH 7).

Las muestras se sometieron a hidrólisis enzimática de las muestras de 1 g con 1 ml de Novozym 342® y 30 ml de tampón de fosfato de sodio 20 mM (pH = 6,97) en baño de agua a 40°C durante 5 h y 20 h.

- 30 Evaluación: La evaluación se realizó por medida del peso del residuo sólido.

Muestra sin tratar después de la hidrólisis

Tiempo	Avicel/g	Pasta al sulfito/g	Pasta kraft de abedul/g	Línter de algodón/g
5h	0,862	0,906	0,703	0,888
20h	0,835	0,783	0,535	0,79

Muestra pretratada:

Tiempo	Avicel/g	Pasta al sulfito/g	Pasta kraft de abedul/g	Línter de algodón/g
5h	0,47	0,61	0,433	0,71
20h	0,248	0,439	0,327	0,584

Los resultados indican que, de las muestras sin tratar, la pasta kraft es la más fácil de degradar, siendo Avicel la más difícil. Esto indica que el grado de cristalinidad es importante para la tasa de degradación. El pretratamiento se comportaba de modo distinto para las diferentes calidades de celulosa; los mayores efectos de mejora se dan en el caso de Avicel, seguido por la pasta al sulfito, y los efectos mínimos se apreciaban en los línters de algodón. Esto indica que el grado de polimerización bajo es importante para la eficiencia de la técnica a fin de mejorar la reactividad de la celulosa en la celulosa de cadena más corta con respecto a la de cadena más larga. Adicionalmente, el aumento relativo de reactividad es más acusado para la celulosa con cristalinidad mayor.

El efecto de estimulación estaba presente en todas las muestras, lo que demostraba que el método es robusto. A partir de estos datos está claro que un acortamiento de la celulosa en el material de cadena larga, por ejemplo, por hidrólisis ácida, aumentará la eficacia del método.

Ejemplo 11: Disolución a concentración variable

Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina). Condiciones de tratamiento: muestras de 0,05 g, 0,1 g, 0,25 g, 0,5 g y 1 g de Avicel en 50 ml de NaOH al 1%, 5%, 8%, y 10%, respectivamente. Todos los experimentos se realizaron a 4°C.

Las soluciones se evaluaron respecto a la disolución del Avicel.

C_{NaOH} Avicel/g	1%	5%	8%	10%
0,1	disuelto	disuelto	disuelto	disuelto
0,2	disuelto	disuelto	disuelto	disuelto
0,5	No disuelto	disuelto	disuelto	disuelto
1,0	No disuelto	No disuelto	disuelto	disuelto
2	-	-	disuelto	disuelto
4	-	-	disuelto	disuelto
10	-	-	-	Semejante a gel

A medida que aumenta la concentración de NaOH, se disolverá más Avicel.

Es posible efectuar la disolución de la celulosa de cadena corta hasta al menos 4% en NaOH al 8% y al 10% respectivamente. 10% es una concentración de celulosa demasiado alta. Las concentraciones menores de álcali pueden disolver bajas concentraciones de celulosa.

Ejemplo 12: El papel de la concentración de celulosa durante la disolución en álcali

Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina)

Condiciones de tratamiento: La celulosa se pretrató con NaOH, por disolución de 1 g de Avicel en volúmenes diferentes de NaOH al 10%, de tal modo que la concentración de celulosa en las soluciones variaba entre 0,5% y 5%, a la temperatura ambiente, seguido por neutralización con ácido sulfúrico a pH 7. La celulosa se precipitó y se recogió con un rendimiento aproximado de 100%. Las muestras (sin secar en ningún caso) se hidrolizaron con 11-12 ml de ácido sulfúrico al 40% en baño de agua a 90°C durante 2 h.

La evaluación se realizó por medida del peso del residuo sólido después de la hidrólisis. Obsérvese que el residuo sólido se determinó por filtración en lugar de centrifugación en el experimento.

Muestra	Residuo sólido/g	Volumen de NaOH/ml
5%	0,358	20
3%	0,307	33,3
2%	0,263	50

1%	0,167	100
0,50%	0,14	200

El Avicel sin tratar se degrada hasta 0,556.

Este experimento demuestra que los efectos de la disolución y precipitación de la celulosa sobre la degradabilidad se incrementan con volúmenes altos de solución alcalina, es decir, concentraciones bajas de celulosa.

5 Ejemplo 13: Precipitación con temperatura o pH variables

Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina) pretratada con NaOH; el pretratamiento se realizó por disolución de 1 g de Avicel en 50 ml de NaOH al 10% a 4°C.

10 Condiciones de tratamiento: se realizaron intentos para precipitar la solución de acuerdo con dos estrategias diferentes; neutralización de la solución con ácido sulfúrico a pH aproximado de 7, 9, y 11 (el pH se determinó) a 4°C, o aumento de la temperatura, lo que se realiza introduciendo la solución en un baño de agua a 100°C durante 1,5 horas.

La evaluación se realizó por medida del rendimiento de precipitado. Se utilizó un método de filtración. El pH antes de la precipitación era 14-14,6.

Método de precipitación	Peso del precipitado/g	Rendimiento
Neutralizar hasta pH 7,04	1,008	100,0%
Neutralizar hasta pH 9,04	0,990	99,0%
Neutralizar hasta pH 11,30	1,009	100,0%
Aumentar sólo la temperatura hasta >90°C	0,355	35,5%. El precipitado se volvía amarillo

15 En los ejemplos anteriores, la precipitación se realizó por un aumento combinado de la temperatura y disminución del pH hasta un valor aproximadamente neutro. En este caso, los efectos de disminución de la reducción del pH y aumento de la temperatura se investigaron por separado. Los resultados demuestran claramente que la mayor parte del efecto se consigue por disminución del pH. Esto implica que es posible realizar el proceso a temperatura constante, lo cual es ventajoso dado que la muestra no tiene que sufrir cambios de temperatura consumidores de energía. La disminución del pH puede ser también mucho menor que la que se ha utilizado en los casos anteriores; una disminución a un pH alrededor de 11 parece ser suficiente, lo cual es beneficioso desde un punto de vista económico. La utilización del mismo pH sólo con aumento de la temperatura es una opción, pero parece ser menos preferida para la mayoría de las aplicaciones. El rendimiento de la precipitación con aumento de la temperatura hasta cerca de 100°C era sólo aproximadamente 35%, y la formación de color amarillo indica que la celulosa ha sufrido cambios estructurales, algo que es probable en estas condiciones de temperatura y alcalinidad muy altas.

20

25

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la hidrólisis de celulosa que comprende los pasos secuenciales:
 - a) mezclar celulosa con una viscosidad inferior a 900 ml/g con una solución acuosa para obtener un líquido, en donde las partículas que comprenden celulosa en dicho líquido tienen un diámetro de 200 nm como máximo, en donde la temperatura de la solución acuosa es inferior a 20°C, y en donde el pH de la solución acuosa es superior a 12,
 - b) someter el líquido a al menos uno de los pasos siguientes:
 - i) reducción del pH del líquido en al menos una unidad de pH,
 - ii) aumento de la temperatura al menos en 20°C, y
 - c) hidrolizar la celulosa.
2. El proceso según la reivindicación 1, en el cual la viscosidad de la celulosa es inferior a 700 ml/g.
3. El proceso según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un paso antes del paso a), en el cual la viscosidad de celulosa se reduce hasta por debajo de 900, preferiblemente por debajo de 700 ml/g.
4. El proceso según la reivindicación 3, en el cual la viscosidad se reduce por tratamiento con ácido.
5. El proceso según la reivindicación 3, en el cual la viscosidad se reduce por tratamiento con al menos uno seleccionado del grupo constituido por reactivo de Fenton y una solución alcalina.
6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el cual la solución acuosa comprende NaOH.
7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el cual el líquido se filtra entre el paso a) y el paso b).
8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el cual el líquido se centrifuga entre el paso a) y el paso b).
9. El proceso según con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el cual el pH se reduce en el paso b) por adición de un ácido.
10. El proceso según la reivindicación 9, en el cual el ácido es ácido sulfúrico.
11. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el cual el pH se reduce en el paso b) por adición de al menos una entidad química seleccionada de CO₂, y H₂CO₃.
12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el cual la temperatura es inferior a 15°C en el paso a).
13. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el cual la celulosa que no se ha disuelto y/o suspendido en el paso a) a un tamaño de partícula inferior a 200 nm se recicla al paso a).
14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el cual el paso c) comprende hidrólisis enzimática de la celulosa.
15. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en el cual el paso c) comprende hidrólisis ácida de la celulosa.