

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 215**

51 Int. Cl.:

D21C 3/04 (2006.01)
C12P 7/10 (2006.01)
C13K 1/02 (2006.01)
C12M 1/40 (2006.01)
C12N 9/42 (2006.01)
C12P 19/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2008 E 08762920 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 2173941**

54 Título: **Procedimiento de una sola etapa para separar componentes de la biomasa**

30 Prioridad:

20.06.2007 IN CH23782006

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

29.10.2013

73 Titular/es:

**NAGARJUNA ENERGY PRIVATE LIMITED
(100.0%)
NAGARJUNA HILLS PANJAGUTTA
500 082 HYDERABAD, IN**

72 Inventor/es:

**SRIVASTAVA, SURESH CHANDRA;
SUDHAKARAN, DINAKARAN SAMUEL;
SARKAR, MANOJ KUMAR;
PANDEY, BANIBRATA y
PECHIMUTHU, SAKTHI PRIYA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 427 215 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 una sola etapa para separar componentes de la biomasa

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el fraccionamiento de los componentes de la biomasa, más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la separación de biomasa en tres componentes principales, tales como lignina, celulosa, hemicelulosa, en el que la celulosa obtenida de este modo existe en una forma que es susceptible de sacarificación enzimática

Antecedentes de la invención

10 La biomasa lignocelulósica se debe tratar para obtener un alto rendimiento, lo cual es vital para el éxito comercial de la conversión biológica. Un mejor pre-tratamiento puede reducir el uso de costosas enzimas, lo que hace que el proceso sea económicamente viable. Aunque en los últimos años se han probado muchos procedimientos biológicos, químicos y fisiológicos, todavía se necesitan avances previos al tratamiento para reducir el costo total.

15 Existe un gran número de trabajos en la literatura sobre el uso de disolventes orgánicos para separar la lignina, la celulosa y la hemicelulosa de la biomasa, sin embargo, estas tecnologías tienen un inconveniente importante. La celulosa recuperada usando los procedimientos convencionales, experimenta una sacarificación ineficiente y se pierde una cantidad significativa de celulosa como producto de degradación. Esto conduce a un coste más elevado del procedimiento. Además, la celulosa separada por cualquiera de las tecnologías anteriores requiere una enorme carga de enzima o un tiempo excesivo para conseguir la sacarificación.

20 Hasta la fecha todos los procedimientos existentes implican disolventes orgánicos, agua y ácidos para separar la lignina, la celulosa y la hemicelulosa, pero el solicitante, después de haberlo intentando, no pudo encontrar ninguna referencia que divulgue un uso de un catalizador para aumentar la eficiencia de proceso en las etapas finales, es decir subsiguientes a la sacarificación de la celulosa. En pocas palabras, en los procedimientos convencionales, la eficiencia en la recuperación de lignina y en la hidrólisis de la hemicelulosa no es muy alta y la celulosa obtenida experimenta una sacarificación enzimática ineficiente.

25 Objetivos de la invención

El objetivo principal de la presente invención es desarrollar un procedimiento independiente para separar celulosa, hemicelulosa y lignina con alta pureza y rendimiento.

Otro objetivo de la invención es la obtención de la celulosa en una forma tal que la posterior sacarificación se vuelva altamente eficiente a fin de conseguir que el procedimiento de sacarificación posterior sea económicamente viable.

30 Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un reactor para llevar a cabo el presente procedimiento.

Breve descripción de la figura:

La Figura 1 ilustra un sistema para la obtención de celulosa a partir de biomasa conforme a una realización de la presente invención.

Breve descripción de las tablas:

35 Tabla 1 Muestra el papel de catalizador en la prevención de la pérdida de celulosa durante el procedimiento. En la ausencia de catalizador, la pérdida de celulosa fue de más del 30 % y esta pérdida se redujo a aproximadamente el 5 % cuando se utilizó el catalizador.

40 Tabla 2 Susceptibilidad de la celulosa obtenida por el presente procedimiento a la sacarificación enzimática. La Tabla indica claramente que la celulosa obtenida es susceptible de una sacarificación casi completa en 24 horas.

Tabla 3 Compara las bandas de absorción de la lignina obtenidas utilizando el presente procedimiento con las bandas de lignina pura según lo publicado en la literatura.

Descripción detallada de la presente invención:

45 En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para la separación de lignina, celulosa y hemicelulosa y la celulosa obtenida de este modo a partir de biomasa en una forma susceptible de sufrir hidrólisis enzimática. En la reivindicación 1 se describe un procedimiento para la obtención de la celulosa de biomasa en una forma susceptible de sufrir hidrólisis enzimática.

En un aspecto de la presente invención, el disolvente inmiscible en agua se selecciona de un grupo que comprende alcoholes superiores tales como butanol, alcohol iso-amílico.

50 En otro aspecto de la presente invención, la concentración del disolvente orgánico inmiscible en agua en la mezcla

de reacción está en el intervalo del 40 % al 80 %.

En otro aspecto más de la presente invención, el ácido es ácido mineral.

El catalizador de sal metálica se selecciona de entre un grupo que comprende sulfato de cobre, sulfato ferroso, sulfato ferroso amónico, sulfato de níquel, sulfato de sodio, cloruro férrico.

5 En un aspecto adicional de la presente invención, la concentración de ácido es de aproximadamente el 1 % (v/v).

La concentración de catalizador está en el intervalo del 0,1 % al 3 % (p/v).

En otro aspecto más de la presente invención, el procedimiento se lleva a cabo durante un período de 10 a 30 min.

La presente invención también proporciona un sistema para la obtención de la celulosa de la biomasa tal como se define en la reivindicación 8 modificada. Se describe

10 a) una cámara de reactor que contiene biomasa y una mezcla de un disolvente orgánico inmiscible en agua, un ácido y un catalizador de sal metálica tal como se define más abajo, que tiene (i) una primera entrada para el suministro de mezcla de un disolvente orgánico, (ii) una segunda entrada y (iii) al menos una salida;

b) una caldera en comunicación de flujo fluido con la segunda entrada de la cámara del reactor para suministrar vapor a la cámara del reactor,

15 c) un receptor acoplado a la salida de la cámara del reactor para la recepción de hidrolizado procedente de la cámara del reactor;

d) un equipo de destilación de vapor para la eliminación de las trazas de disolvente en la fracción acuosa y la precipitación de la lignina en la fracción de disolvente.

20 En un aspecto de la presente invención, la primera entrada de la cámara del reactor está en comunicación de flujo fluido con un recipiente, que contiene mezcla de un disolvente orgánico.

En otro aspecto de la presente invención, el receptor está en comunicación de flujo fluido con la caldera.

En un aspecto más de la presente invención, el equipo de destilación de vapor comprende un condensador y un receptor para recoger el condensado desde el condensador.

25 En consecuencia, la presente invención divulga un procedimiento para la separación con mayor rendimiento de los diversos componentes de la biomasa tales como lignina, celulosa y hemicelulosa.

Uno de los aspectos preferidos del presente procedimiento es la obtención de la celulosa en una forma, que es altamente susceptible a la degradación enzimática.

Un aspecto más ventajoso de la presente invención es que el procedimiento implica un procedimiento de una única etapa, reduciendo con ello el consumo de energía.

30 El presente procedimiento que comprende, poner en contacto la biomasa con una mezcla de un disolvente orgánico inmiscible en agua, un ácido suave y un catalizador, tal como se ha definido, disuelto en la solución de ácido a una temperatura en el intervalo de 120-220 °C y una presión en el intervalo de 1,5- 20 bar y filtrar a continuación a presión para separar la lignina disuelta, la hemicelulosa hidrolizada y dejando un residuo rico en celulosa, en el que la lignina y la hemicelulosa están en la fase de disolvente y acuosa, respectivamente.

35 El presente procedimiento degradaba de manera eficiente la biomasa lignocelulósica, tal como el bagazo de sorgo dulce, paja de arroz, paja de trigo, bagazo de la caña de azúcar, rastrojo de maíz, miscantus, pasto varilla y varios residuos agrícolas. Preferentemente, los materiales se trituran en partículas antes del tratamiento.

40 En uno o más aspectos del procedimiento, la biomasa lignocelulósica se trata con una mezcla de un disolvente inmiscible en agua, preferentemente butanol, un ácido suave y un catalizador adicional, tal como se ha definido, disuelto en el ácido para disolver una parte importante de la lignina, hidrolizar la hemicelulosa y obtener un residuo rico en celulosa que sea altamente reactivo.

45 El presente procedimiento utiliza una mezcla de un disolvente inmiscible en agua, un ácido débil y una sal de metal hidrosoluble como catalizador. La relación entre el disolvente y el agua ácida es de 40:60 a 80:20 y 60:40 y en donde el agua contiene no más del 1 % de ácido. Además, la concentración del catalizador disuelto en el agua está en el intervalo del 0,1 % al 3 % en peso.

El disolvente inmiscible en agua usado es preferentemente un alcohol alifático con al menos 4 átomos de carbono, preferentemente butanol.

El catalizador de metal hidrosoluble se selecciona de sulfato de cobre, sulfato ferroso, sulfato de amonio ferroso, sulfato de níquel, sulfato de sodio y cloruro férrico.

50 La digestión se lleva a cabo a una temperatura y una presión elevadas. La mezcla de digestión se calienta en el

reactor a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 120 °C a 220 °C preferentemente durante un período en el intervalo de 10 a 30 minutos. La presión mantenida durante la digestión está en el intervalo de 1,5 bar a 20 bar y preferentemente 15 bar.

5 La biomasa lignocelulósica, el disolvente orgánico inmisible en agua, el agua ácida y el catalizador de sal metálica se introducen en el reactor, en el que la carga de sólidos de la biomasa es de aproximadamente el 15 % con respecto al líquido. El reactor se calienta hasta una temperatura predeterminada por inyección directa de vapor de la caldera. Después de mantener durante 10 min preferentemente en la condición deseada, la mezcla de reacción se filtra a presión. El filtrado se separa en dos fases, la fase orgánica contiene la lignina disuelta en ella y la fase acuosa contiene la hemicelulosa en forma de azúcares pentosa. El residuo que queda en el reactor es rico en celulosa.

10 La lignina disuelta en el disolvente puede recuperarse fácilmente mediante un simple procedimiento de destilación de vapor y la lignina obtenida de este modo está en su forma nativa.

La fracción de hemicelulosa, que se obtiene en forma de azúcares pentosa en la fracción acuosa, contiene productos de degradación de azúcar mínimos.

El residuo obtenido es rico en celulosa reactiva, que es evidente por su susceptibilidad a la sacarificación enzimática.

15 El procedimiento de la presente invención puede ser realizado por un sistema de obtención de celulosa a partir de biomasa como se muestra en la figura 1.

20 Como se puede observar en la figura 1, el sistema de la presente invención comprende una cámara de reactor en la que está contenida la biomasa a tratar. La cámara del reactor se muestra en la figura 1 como digestor (D2) versátil que es adecuado para el tratamiento con disolvente, hidrólisis ácida, descompresión con vapor, etc. Dicha cámara del reactor tiene al menos una entrada y al menos una salida. En una realización preferida de la presente invención, la cámara del reactor tiene una primera entrada, una segunda entrada y al menos una salida. La primera entrada se puede utilizar para suministrar la mezcla de un disolvente orgánico. La segunda entrada se puede usar para suministrar vapor a la cámara del reactor. Una caldera (B102) para la generación de vapor y el suministro del mismo a la cámara de reactor está en comunicación de flujo fluido con la segunda entrada de la cámara del reactor. Un primer receptor (R101) acoplado a la salida de la cámara del reactor para recibir el hidrolizado; dicho primer receptor también se puede conectar con la caldera para el funcionamiento posterior.

25 Un equipo de destilación al vapor para eliminar las trazas de disolvente en la fracción acuosa y precipitar la lignina en la fracción de disolvente. El equipo de destilación al vapor comprende un condensador y un segundo receptor (R102). El condensador está en comunicación de flujo con el primer receptor (R101) y proporciona la salida al segundo receptor (R102).

Ejemplos

Una descripción adicional de la invención se da en los ejemplos siguientes, los que, sin embargo, no deben interpretarse como limitación del alcance de la presente invención.

Ejemplo 1:

35 **Efecto del catalizador en el procedimiento**

Se añadieron al reactor 100 g de bagazo de sorgo dulce. A este bagazo se añadió butanol al 60 % en ácido sulfúrico al 1 % para el análisis de control y butanol al 60 % en ácido sulfúrico al 1 % que contiene o bien 0,5 mmol de sulfato de cobre o sulfato de amonio ferroso o sulfato ferroso disuelto en el mismo para obtener una concentración de sólidos del 15 %. El reactor se calentó a continuación a 160 °C con inyección de vapor vivo. El contenido se mantuvo a esa temperatura durante 10 min, después de lo cual, el contenido se filtró a presión.

40 El filtrado se separó en dos capas, la capa acuosa fue destilada a vapor y a continuación se analizaron los azúcares disueltos. La fracción de disolvente se destiló a vapor y la lignina se obtuvo como un residuo. El residuo que queda en el reactor se analizó para determinar el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina. Los resultados se dan en la tabla 1. Como es evidente a partir de la tabla, el uso de catalizador metálico hidrosoluble en agua en los medios de reacción, reduce la pérdida de celulosa minimizándola hasta casi el 5 %, separando una cantidad significativa de hemicelulosa y lignina.

Tabla 1

Catalizador	% de pérdida de componente de biomasa en el procedimiento de separación		
	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Control sin catalizador	30,42 %	79,38 %	67,51 %
0,5 mmol de sulfato de cobre	6,41 %	87,74 %	68,66 %

0,05 mmol de sulfato de amonio ferroso	8,55 %	82,04 %	51,81 %
0,5 mmol de sulfato ferroso	5,04 %	79,98 %	58,27 %

Ejemplo 2:**Susceptibilidad del residuo pretratado a la sacarificación enzimática**

- 5 Una suspensión acuosa al 10 % de los residuos sólidos obtenidos como en la prueba experimental del Ejemplo 1* se sacarificó con la preparación de enzima celulasa comercial a 60 FPU/g de la carga de enzima. Los contenidos se incubaron a 50 °C a un pH de 4,5 durante un período de 24 horas. Después del tiempo de incubación, se analizaron los azúcares para estimar el porcentaje de sacarificación. Los resultados de la sacarificación de la Tabla 2 indican claramente la susceptibilidad del residuo tratado previamente a la enzima celulasa. Se puede concluir que la celulosa obtenida es susceptible de sufrir sacarificación en un plazo de 24 horas. Para la celulosa obtenida usando cualquier procedimiento convencional, el tiempo de sacarificación es de varios días.

Tabla 2

Muestra	% de sacarificación	
	En términos de glucosa	En términos de azúcares reductores
BuOH 60 % con 0,5 mmol de CuSO ₄ /160 °C	100,0 %	100,0 %
BuOH 60 % con 0,5 mmol de SAF*/160 °C	72,7 %	85,2 %
BuOH 60 % con 0,5 mmol de FeSO ₄ /160 °C	78,4 %	84,5 %
BuOH 60 % con 2 g de CuSO ₄ /180 °C	75,1 %	99,9 %
BuOH 60 % con 2 g de SAF */180 °C	90,8 %	92,35 %
BuOH 60 % con 2 g de FeSO ₄ /180 °C	96,1 %	99,2 %
BuOH 80 % con 2 g de CuSO ₄ /180 °C	91,6 %	94,2 %

* FAS – Sulfato de amonio ferroso

Ejemplo 3:**Caracterización de la lignina tratada con disolvente**

- 15 La lignina obtenida a partir de las fracciones de disolvente se caracterizó mediante análisis de FTIR. Los resultados indican que la lignina obtenida en el presente procedimiento es comparable a la lignina pura descrita en la literatura (Tabla 3).

Tabla 3

Publicado en la literatura*		
Bandas de absorción	Asignación	Bandas de absorción de la presente invención
3429	Estiramiento OH	3405
2945	Estiramiento OH del grupo metilo o metileno o metano	2926
1732, 1726	Estiramiento C = O en cetona no conjugada y grupo carboxilo	1701
1660, 1653	Estiramiento C = O en cetona conjugada	-
1606	Vibraciones del esqueleto aromático	1602
1507	Vibraciones del esqueleto aromático	1513
1460	Vibraciones del grupo metil aromático	1460
1434	Vibraciones del esqueleto aromático	1425
1374	Estiramiento C-H alifático en CH ₃	-
1328	Respiración anillo siringil con estiramiento CO	1328
1242	Estiramiento C-O aromático	1266
1165	Estiramiento CO en grupos éster	1165

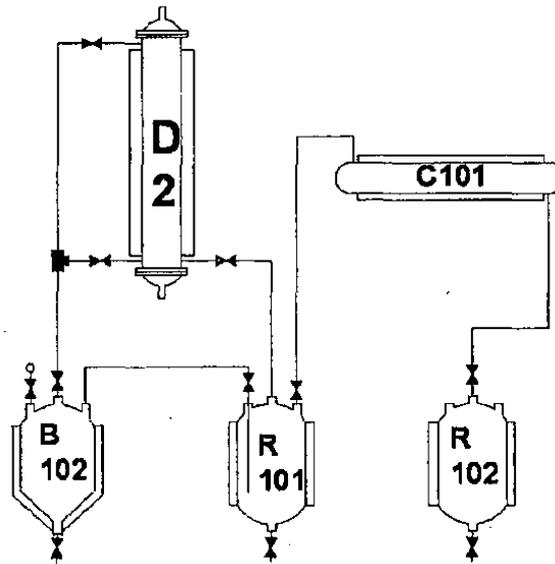
ES 2 427 215 T3

1135	C-H aromático dentro – plano de deformación para el tipo siringil	1122
1043	CH aromático dentro – plano de deformación para el tipo guayacilo	1032
855, 844	CH aromático fuera – plano de flexión	832
*Fuente: F. Xu et al. / Industrial Crops and Products 23 (2006) 180-93		

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la obtención de celulosa de la biomasa en una forma susceptible de sufrir hidrólisis enzimática, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto la biomasa con:
- 5 una mezcla de un disolvente orgánico inmiscible en agua,
un ácido, y
un catalizador de sal metálica
disuelto en la solución de agua ácida
a una temperatura en el intervalo de 120 ° - 220 °C y una presión en el intervalo de 1,5 a 20 bar y filtrando la
mezcla de reacción a presión para separar la lignina disuelta, la hemicelulosa en la fase de disolvente y acuosa,
10 respectivamente y dejando atrás la celulosa pura,
en el que el catalizador de sal metálica se selecciona de sulfato de cobre, sulfato ferroso, sulfato de amonio
ferroso, sulfato de níquel, sulfato de sodio y cloruro férrico y en el que el catalizador está presente en el intervalo
del 0,1 % al 3 % (p/v) de agua ácida.
2. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el disolvente inmiscible en agua se
15 selecciona de un grupo que comprende alcoholes superiores.
3. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 2, en donde los alcoholes superiores se seleccionan
entre el grupo que comprende butanol, alcohol iso-amílico.
4. Un procedimiento como el reivindicado en cualquier reivindicación anterior, en el que la relación entre disolvente y
agua ácida está en el intervalo de 40:60 a 80:20.
- 20 5. Un procedimiento como se reivindica en cualquier reivindicación anterior, en el que el ácido es un ácido mineral.
6. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 5, en el que la concentración de ácido es de
aproximadamente el 1 % (v/v) de agua.
7. Un procedimiento como el reivindicado en cualquier reivindicación anterior, en el que el procedimiento se lleva a
cabo durante un período de tiempo de 10 a 30 min.
- 25 8. Un sistema para la obtención de celulosa de la biomasa en una forma susceptible de sufrir hidrólisis enzimática,
que comprende:
- (a) una cámara de reactor (D2) que contiene biomasa y
una mezcla de un disolvente orgánico inmiscible en agua,
un ácido y
30 un catalizador de sal metálica seleccionado de sulfato de cobre, sulfato ferroso, sulfato de amonio ferroso, sulfato
de níquel, sulfato de sodio y cloruro férrico, en donde el catalizador está presente en el intervalo del 0,1 % al 3 %
(p/v) de agua ácida,
teniendo la cámara del reactor (i) una primera entrada para suministrar la mezcla de disolvente orgánico, (ii) una
segunda entrada y (iii) al menos una salida;
- 35 (b) una caldera (B102) en comunicación de flujo fluido con la segunda entrada de la cámara del reactor para
suministrar vapor a la cámara del reactor;
- (c) un receptor (R101) acoplado a la salida de la cámara del reactor para la recepción de hidrolizado de filtrado
procedente de la cámara del reactor;
- 40 (d) un equipo de destilación de vapor (C101, R102) para eliminar las trazas de disolvente en la fracción acuosa
para precipitar la lignina en la fracción de disolvente.
9. Un sistema para la obtención de celulosa a partir de biomasa como se reivindica en la reivindicación 8, en el que
la primera entrada de la cámara del reactor (D2) está en comunicación de flujo fluido con un recipiente que contiene
una mezcla de un disolvente orgánico.
10. Un sistema para la obtención de celulosa a partir de biomasa como se reivindica en la reivindicación 8 o la
45 reivindicación 9, en el que el receptor (R101) está en comunicación de flujo de fluido con la caldera (B102).
11. Un sistema para la obtención de celulosa a partir de biomasa como se reivindica en cualquiera de las
reivindicaciones 8-10, en el que el equipo de destilación de vapor (C101, R102) comprende un condensador (C101)
y un receptor (R102) para recoger el condensado procedente del condensador.

Figura 1



- D2 - digestor versátil que es adecuado para el tratamiento con disolvente, hidrólisis ácida, descompresión con vapor, etc.
- B102 - caldera para la generación de vapor
- R101 - receptor para recoger la mezcla de reacción filtrada a presión después del tratamiento
- C101 - condensador de doble pared para condensar los vapores de disolvente durante la destilación de vapor
- R102 - Para la recogida del condensado del condensador (C101)