

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 343**

51 Int. Cl.:

**C13K 1/02** (2006.01)

**B01D 11/02** (2006.01)

**B09B 3/00** (2006.01)

**C07H 1/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2008 E 08829639 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2184370**

54 Título: **Método de sacarificación y separación de material fibroso vegetal**

30 Prioridad:

**05.09.2007 JP 2007230711**

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

**26.11.2013**

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 2 431 343 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).

**DESCRIPCION**

Método de sacarificación y separación de material fibroso vegetal

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un método para producir sacárido, la mayoría del cual es glucosa, mediante sacarificación de material fibroso vegetal y separando el sacárido obtenido.

**Fundamento de la técnica**

10 La producción de sacárido, la mayoría del cual es glucosa y xilosa, a partir de celulosa y/o hemicelulosa por descomposición de fibras vegetales que son biomasa, por ejemplo, desechos de caña de azúcar (bagazo), trozo de madera o similar, y el uso eficiente del sacárido obtenido como alimento o combustible, se proponen y se usan de forma práctica. Particularmente, la técnica, en donde el sacárido obtenido por descomposición de fibras vegetales se fermenta para producir alcohol tal como etanol que sirve como combustible, ha recibido atención.

15 Diversos métodos para producir sacárido tal como glucosa separando celulosa y hemicelulosa se proponen de forma convencional (por ejemplo, Bibliografías de Patentes 1 a 4). Ejemplos de métodos generales incluyen un método para hidrolizar celulosa usando ácido sulfúrico tal como ácido sulfúrico diluido o ácido sulfúrico concentrado, o ácido clorhídrico (Bibliografía de Patente 1, etc.), un método que usa enzima celulasa (Bibliografía de Patente 2, etc.), un método que usa un catalizador sólido tal como un carbono activo o zeolita (Bibliografía de Patente 3, etc.) y un método que usa agua caliente presurizada (Bibliografía de Patente 4, etc.).

Bibliografía de Patente 1: Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública (JP-A) núm. 08-299000.

Bibliografía de Patente 2: documento JP-A núm. 2006-149343.

20 Bibliografía de Patente 3: documento JP-A núm. 2006-129735.

Bibliografía de Patente 4: documento JP-A núm. 2002-59118.

El documento WO 2008/132605 se publicó después de la fecha de presentación del caso actual y se describe un método de transformación de material de fibra vegetal.

**Compendio de la invención**

25 Problema técnico

Sin embargo, hay un problema que la separación de ácido y sacárido en el método de descomposición de celulosa usando ácido tal como ácido sulfúrico es difícil. Esto es porque tanto la glucosa que es un componente principal de los productos de descomposición como el ácido son solubles en agua. La eliminación de ácido por neutralización o intercambio iónico necesita gran cuidado y coste, y además la eliminación total del ácido es difícil.

30 Así, es probable que el ácido se deje en un procedimiento de fermentación de etanol. Por consiguiente, incluso si el pH se ajusta al pH apropiado para la actividad de la levadura en el procedimiento de fermentación de etanol, la actividad de la levadura se reduce debido al aumento de la concentración de sal, de manera que disminuye la eficiencia de fermentación.

35 Particularmente, en el caso de usar ácido sulfúrico concentrado, es extremadamente difícil eliminar el ácido sulfúrico al extremo de que la levadura no se desactive, y se necesita una gran cantidad de energía. Por otro lado, en el caso de usar ácido sulfúrico diluido, es relativamente fácil eliminar el ácido sulfúrico; sin embargo, es necesario descomponer la celulosa bajo una condición de alta temperatura, necesitándose así energía.

40 Además, el ácido tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico apenas puede separarse, recogerse y reutilizarse. Así, el uso de estos ácidos como un catalizador de la producción de glucosa es una causa del aumento del coste del bioetanol.

45 Además, en el método que usa agua caliente comprimida, el ajuste de la condición, y la producción de glucosa a rendimiento estable son difíciles. Hay una preocupación que no solo aún la descomposición de glucosa se de para disminuir el rendimiento de glucosa, sino también que la actividad de la levadura disminuya debido a los componentes descompuestos para inhibir la fermentación. Además, hay un problema de coste ya que un dispositivo reactivo (dispositivo supercrítico) es caro y tiene baja durabilidad.

50 Como resultado de laboriosas investigaciones sobre la sacarificación de la celulosa, los inventores de la presente invención han encontrado que el ácido de agrupación en un estado pseudo-fundido tiene excelente actividad catalítica frente a la hidrólisis de celulosa, y el ácido de agrupación en el estado pseudo-fundido puede separarse fácilmente a partir del sacárido producido, y una solicitud de patente ya se ha presentado como la Solicitud de Patente Japonesa núm. 2007-115407. Según el presente método, a diferencia del método de ácido sulfúrico

concentrado y el método de ácido sulfúrico diluido convencional, es posible recoger y reutilizar un catalizador de hidrólisis, y la eficacia energética de los procedimientos a partir de la hidrólisis de celulosa seguida por la recogida de una disolución acuosa de sacárido a la recogida de un catalizador de hidrólisis puede mejorarse.

5 Además, en la solicitud de patente anterior, se propone un método de separación del sacárido producido por la hidrólisis del material fibroso vegetal a partir del catalizador ácido de agrupación. Específicamente, se describe un método en donde después de la hidrólisis, mientras el ácido de agrupación se disuelve añadiendo un disolvente orgánico a una mezcla reactiva, que contiene el sacárido producido, el catalizador ácido de agrupación y los residuos, el sacárido se separa del disolvente orgánico de ácido de agrupación junto con los residuos como un contenido sólido.

10 Los inventores de la presente invención han avanzado más la investigación en relación a la sacarificación de la celulosa usando el catalizador ácido de agrupación anterior, y han mejorado la eficacia de separación del sacárido a producir a partir del catalizador ácido de agrupación, de manera que se obtuvo con éxito una disolución acuosa de sacárido de alta pureza. Esto es, la presente invención se ha alcanzado a través del desarrollo de la investigación anterior, y se va a proporcionar una disolución acuosa de sacárido de alta pureza aumentando la tasa de recogida del ácido de agrupación anterior que es el catalizador de hidrólisis para la celulosa.

#### Solución al problema

Un método de sacarificación y separación de material fibroso vegetal de la presente invención comprende:

una etapa de hidrólisis para hidrolizar celulosa contenida en el material fibroso vegetal usando un catalizador ácido de agrupación en un estado pseudo-fundido para producir sacárido, la mayoría del cual es glucosa;

20 una primera etapa de separación para separar una mezcla que contiene una disolución acuosa de sacárido en que se disuelve al menos una parte del sacárido producido en la etapa de hidrólisis, una disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación en que se disuelve el catalizador ácido de agrupación, y residuos en un contenido sólido que contiene los residuos y un contenido líquido que contiene la disolución acuosa de sacárido y la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación; y

25 una segunda etapa de separación para deshidratar el contenido líquido, que contiene la disolución acuosa de sacárido y la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación y se separa en la primera etapa de separación, mediante un medio de deshidratación capaz de absorber agua a través de absorción química para depositar el sacárido en la disolución acuosa de sacárido, y separar un contenido sólido que contiene el sacárido de un contenido líquido que contiene el catalizador ácido de agrupación y el disolvente orgánico.

30 Los inventores de la presente invención han encontrado que cuando se separa el ácido de agrupación usado como un catalizador de hidrólisis para la celulosa a partir del sacárido producido por la hidrólisis de celulosa por catálisis del ácido de agrupación, puede evitarse la contaminación del ácido de agrupación en el sacárido obtenido por separación de tal manera que el catalizador ácido de agrupación se disuelve en un disolvente orgánico que es un disolvente pobre del sacárido, y al menos una parte del sacárido producido se disuelve en agua para hacer el estado en que estas disoluciones (disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación y disolución acuosa de sacárido) se mezclan. Según la presente invención, es posible aumentar la tasa de recogida del catalizador ácido de agrupación y obtener un sacárido de alta pureza. Esto es, según la presente invención, la desactivación de la levadura por contaminación de impurezas en la fermentación del alcohol puede evitarse y la tasa de reutilización del catalizador ácido de agrupación puede aumentarse.

40 El catalizador ácido de agrupación muestra actividad catalítica frente a la reacción de hidrólisis de la celulosa o hemicelulosa estando en el estado pseudo-fundido. El estado pseudo-fundido del ácido de agrupación varía por la temperatura y la cantidad de agua cristalina en el catalizador ácido de agrupación; por lo tanto, el ajuste de la cantidad de agua cristalina en el ácido de agrupación y la temperatura de reacción se necesitan para hacer que el ácido de agrupación esté en el estado pseudo-fundido. Por otro lado, se necesita agua para hidrolizar la celulosa que es un polímero en que las glucosas están unidas  $\beta$ -1,4-glicosídicamente en sacárido tal como glucosa y xilosa.

Desde el punto de vista anterior, es preferible que una cantidad de humedad en un sistema reactivo en la etapa de hidrólisis sea una cantidad total o más de (1) agua cristalina necesaria para que todo el catalizador ácido de agrupación en el sistema reactivo esté en el estado pseudo-fundido bajo la condición de temperatura de la etapa de hidrólisis, y (2) agua necesaria para que toda la celulosa en el sistema reactivo se hidrolice a la glucosa.

50 Ajustando la cantidad de humedad en el sistema de reacción en la etapa de hidrólisis como la cantidad anterior, el catalizador ácido de agrupación puede ponerse en el estado pseudo-fundido y puede mantenerse la actividad catalítica, incluso si la humedad en el sistema reactivo disminuye debido a que se usa para la hidrólisis de celulosa.

Es preferible que todo el azúcar producido a partir de la celulosa se disuelva en la disolución acuosa de sacárido en la primera etapa de separación para aumentar la tasa de recogida del catalizador ácido de agrupación y para obtener sacárido que tenga mayor pureza.

55

5 El ritmo de adición de agua que disuelve el sacárido para hacer la disolución acuosa de sacárido no está particularmente limitado. Es preferible que al menos una parte de agua que constituye la disolución acuosa de sacárido esté contenida en el sistema reactivo de la etapa de hidrólisis, y particularmente preferible que toda el agua que constituye la disolución acuosa de sacárido esté contenida en el sistema reactivo en la etapa de hidrólisis, ya que la eficacia de disolución del sacárido a producir es alta, y la propiedad de mezcla del material fibroso vegetal y el catalizador ácido de agrupación en la etapa de hidrólisis se mejora.

Los medios de deshidratación en que el agua en la disolución acuosa de sacárido se absorbe a través de absorción química y la disolución acuosa se deshidrata no está particularmente limitado. Por ejemplo, la adición de un agente desecante puede ejemplificarse. Como un agente desecante específico, puede ejemplificarse un gel de sílice.

10 En la presente invención, la etapa de hidrólisis puede realizarse bajo condición reactiva relativamente suave, a 140°C o menos bajo presión normal a 1 MPa, y tiene excelente eficiencia energética.

Ejemplos representativos del catalizador ácido de agrupación incluyen heteropoliácido.

15 Desde el punto de vista de la eficacia de separación del sacárido del catalizador ácido de agrupación, la solubilidad del sacárido al disolvente orgánico que disuelve el catalizador ácido de agrupación es preferiblemente 0,6 g/100 ml o menos. Ejemplos específicos del disolvente orgánico incluyen al menos una clase seleccionada de éteres y alcoholes.

20 En el caso de usar el agente desecante como el medio de deshidratación, el agente desecante y el sacárido pueden separarse de una forma tal que después el contenido sólido que contiene el agente desecante junto con el sacárido depositado se separa del contenido líquido que contiene el catalizador ácido de agrupación y el disolvente orgánico en la segunda etapa de separación, la presente invención comprende además una tercera etapa de separación para añadir agua al contenido sólido separado en la segunda etapa de separación, y la separación de una disolución acuosa de sacárido en que el sacárido en el contenido sólido se disuelve en el agua a partir del agente desecante.

Efectos ventajosos de la invención

25 Según la presente invención, en la separación de sacárido producido por la hidrólisis de material fibroso vegetal y ácido de agrupación que es un catalizador de la reacción de hidrólisis, es posible aumentar la tasa de recogida del catalizador ácido de agrupación y obtener sacárido de alta pureza. Por consiguiente, puede evitarse la disminución de actividad de la levadura debido a la contaminación del ácido de agrupación en la fermentación de alcohol, y puede aumentarse la tasa de reutilización del catalizador ácido de agrupación.

### Breve descripción de los dibujos

30 La Fig. 1 es una vista que muestra una estructura Keggin de heteropoliácido.

La Fig. 2 es un gráfico que muestra la relación entre la tasa de agua cristalina de un catalizador ácido de agrupación y la temperatura de fusión en apariencia.

La Fig. 3 es una gráfica que muestra un ejemplo de una etapa de hidrólisis de celulosa a una etapa de recogida de sacárido y heteropoliácido en un método de sacarificación y separación de la presente invención.

35 La Fig. 4 es un gráfico que muestra un método para calcular la cantidad de agua quimiosorbida por gel de sílice.

La Fig. 5 es un gráfico que muestra la relación entre la cantidad usada de geles de sílice A y B y el rendimiento de glucosa  $\eta$  en un experimento de referencia.

### Descripción de realizaciones

Un método de sacarificación y separación de material fibroso vegetal de la presente invención comprende:

40 una etapa de hidrólisis para hidrolizar celulosa contenida en el material fibroso vegetal usando un catalizador ácido de agrupación en un estado pseudo-fundido para producir sacárido, la mayoría del cual es glucosa;

45 una primera etapa de separación para separar una mezcla que contiene una disolución acuosa de sacárido en que al menos una parte del sacárido producido en la etapa de hidrólisis se disuelve, una disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación en que el catalizador ácido de agrupación se disuelve, y los residuos en un contenido sólido que contiene los residuos y un contenido líquido que contiene la disolución acuosa de sacárido y la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación; y

50 una segunda etapa de separación para deshidratar el contenido líquido, que contiene la disolución acuosa de sacárido y la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación y se separa en la primera etapa de separación, mediante un medio de deshidratación capaz de absorber agua a través de absorción química para depositar el sacárido en la disolución acuosa de sacárido, y separar un contenido sólido que contiene el sacárido a partir de contenido líquido que contiene el catalizador ácido de agrupación y el disolvente orgánico.

En la solicitud de patente anterior (Solicitud de Patente Japonesa núm. 2007-115407), los inventores de la presente invención han encontrado que tanto el sacárido, la mayoría del cual es glucosa, como el ácido de agrupación son solubles en agua, aunque el ácido de agrupación muestra solubilidad a un disolvente orgánico, al que el sacárido es apenas soluble o insoluble, y han presentado que el ácido de agrupación y el sacárido pueden separarse utilizando la diferencia de las propiedades de solubilidad anteriores. Esto es, después de hidrolizar el material fibroso vegetal usando el catalizador ácido de agrupación, se añade el disolvente orgánico especificado anteriormente a una mezcla hidrolizada que contiene el sacárido que es un producto, el catalizador ácido de agrupación y residuos tales como celulosa sin reaccionar (en adelante, puede denominarse sencillamente como una mezcla hidrolizada), así el catalizador ácido de agrupación se disuelve en el disolvente orgánico. Por otro lado, el sacárido no es soluble en el disolvente orgánico, por lo tanto, el sacárido que está presente en el estado sólido en la mezcla hidrolizada no se disuelve en el disolvente orgánico, y puede separarse de la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación mediante un método de separación sólido-líquido tal como filtración.

Como resultado de laboriosas investigaciones adicionales, los inventores de la presente invención han encontrado que el sacárido está contaminado por el catalizador ácido de agrupación en el procedimiento que el sacárido producido en la etapa de hidrólisis se deposita y crece como un cristal, o cuando el sacárido producido en la etapa de hidrólisis se deposita y se agrega con otro sacárido depositado.

Entonces, el sacárido en la mezcla hidrolizada se disuelve una vez en agua, y el catalizador ácido de agrupación en la mezcla hidrolizada se disuelve en el disolvente orgánico para hacer el estado en que se mezclan la disolución acuosa de sacárido y la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación. Entonces, la mezcla se deshidrata con salida del disolvente orgánico; así solo el sacárido se deposita con éxito con el catalizador ácido de agrupación disuelto en el disolvente orgánico.

Esto es, los inventores de la presente invención han encontrado que el sacárido puede purificarse altamente y la tasa de recogida del catalizador ácido de agrupación puede aumentarse mediante la disolución acuosa de sacárido en que al menos una parte del sacárido se disuelve en agua y la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación en que se disuelve el catalizador ácido de agrupación en el disolvente orgánico que coexisten para mejorar la eficacia de separación del sacárido y el catalizador ácido de agrupación cuando se separa el sacárido producido por la hidrólisis del material fibroso vegetal del ácido de agrupación usado como el catalizador en la hidrólisis.

Además, según el método de sacarificación y separación de la presente invención, un componente de caramelo (o puede denominarse como producto ennegrecido) que contiene ácido orgánico generado por sobre-reacción, y lignina en la etapa de hidrólisis puede separarse del sacárido; así, el sacárido puede purificarse mucho más y la eficacia de la fermentación del alcohol puede mejorarse altamente.

En el método de sacarificación y separación de la presente invención, en la primera etapa de separación, si una parte del sacárido producido en la etapa de hidrólisis se disuelve en la disolución acuosa de sacárido, es posible aumentar la tasa de recogida del ácido de agrupación en comparación con el método convencional. Sin embargo, es preferible que todo el sacárido producido por la hidrólisis de la celulosa se disuelva en la disolución acuosa de sacárido debió a la alta eficacia de separación del catalizador ácido de agrupación y el sacárido.

En la primera etapa de separación en que un contenido líquido que contiene la disolución acuosa de sacárido y la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación y un contenido sólido que contiene los residuos se separan de una mezcla que contiene la disolución acuosa de sacárido, la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación y los residuos, si la disolución acuosa de sacárido y la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación se mezclan, cada ritmo de adición de agua en la disolución acuosa de sacárido y un disolvente orgánico en la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación no está particularmente limitado. Por ejemplo, pueden añadirse en el sistema de reacción junto con el material fibroso vegetal y el catalizador ácido de agrupación en la etapa de hidrólisis, o en la primera etapa de separación. De forma alternativa, pueden añadirse de forma separa en la etapa de hidrólisis y la primera etapa de separación.

En adelante, el ritmo de adición del agua y el disolvente orgánico se explicará mientras se explican las etapas que incluyen desde la etapa de hidrólisis de la celulosa a la primera etapa de separación anterior en el método de sacarificación y separación de la presente invención.

En primer lugar, una etapa de hidrólisis, en que la celulosa contenida en el material fibroso vegetal se hidroliza para producir sacárido, la mayoría del cual es glucosa, se explicará.

En este documento, la etapa de producción generalmente de glucosa a partir de celulosa se explica principalmente; sin embargo, el material fibroso vegetal incluye hemicelulosa distinta de celulosa, y el producto incluye xilosa distinta de la glucosa. Estos casos también están en el intervalo de la presente invención.

El material fibroso vegetal no está particularmente limitado si incluye celulosa o hemicelulosa. Los ejemplos incluyen biomasa celulósica tal como plantas de hoja ancha, una planta de bambú, una planta de hoja de aguja, kenaf, trozo de madera de muebles, paja de arroz, paja de trigo, cáscara de arroz, bagazo y desechos de caña de azúcar.

Además, el material fibroso vegetal puede ser celulosa o hemicelulosas separadas de la biomasa, o celulosa o hemicelulosas sintetizadas de forma artificial a sí mismas.

Desde el punto de vista de dispersibilidad en el sistema reactivo, los materiales de fibra anteriores se usan generalmente en el estado en polvo. Un método de fabricación de materiales de fibra en el estado en polvo puede basarse en un método general. Desde el punto de vista de la propiedad de mezcla con el catalizador ácido de agrupación y la mejora de la oportunidad de reacción, es preferible hacer que los materiales de fibra estén en el estado en polvo que tiene un diámetro desde unas pocas  $\mu\text{m}$  a aproximadamente  $200 \mu\text{m}$ .

En la presente invención, el ácido de agrupación usado como el catalizador de la hidrólisis del material fibroso vegetal es un ácido en que se condensan varios oxoácidos, esto es, el denominado poliácido. Muchos de los poliácidos están en el estado de que se oxidan al número de oxidación máximo ya que varios átomos de oxígeno están unidos a un elemento central, que muestra una excelente propiedad como un catalizador de oxidación, y se conocen también como ácido fuerte. Por ejemplo, la fortaleza ácida del ácido fosfotúngstico ( $\text{pKa} = -13,16$ ) que es heteropoliácido es más fuerte que la del ácido sulfúrico ( $\text{pKa} = -11,93$ ). Esto es, por ejemplo, incluso bajo la condición suave como  $50^\circ\text{C}$ , la celulosa o hemicelulosa puede descomponerse a monosacárido tal como glucosa o xilosa.

El ácido de agrupación usado en la presente invención puede ser o bien homopoliácido o heteropoliácido. Sin embargo, el heteropoliácido es preferible debido a la alta capacidad de oxidación y alta fortaleza ácida. El heteropoliácido no está particularmente limitado, y el heteropoliácido representado por la fórmula de  $\text{HwAxByOz}$  (A: heteroátomo; B: poliátomo que puede ser un esqueleto de poliácido; w: relación de átomo de hidrógeno, x: relación de heteroátomo; y: relación de poliátomo; y z: relación de átomo de oxígeno), puede ejemplificarse. Ejemplos del poliátomo B incluyen átomos tales como W, Mo, V y Nb, que pueden formar poliácido. Ejemplos del heteroátomo A incluyen átomos tales como P, Si, Ge, As y B, que pueden formar heteropoliácido. El poliátomo y heteroátomo contenidos en la molécula de heteropoliácido pueden ser una clase o dos o más clases.

Desde el punto de vista de un equilibrio entre alta fortaleza ácida y capacidad de oxidación, el ácido fosfotúngstico ( $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ) y el ácido silicotúngstico ( $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ ) siendo tungstato son preferibles. En segundo lugar, el ácido fosfomolibdico ( $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ) siendo una sal de molibdato o similar puede usarse adecuadamente.

En este documento, la estructura de heteropoliácido tipo Keggin ( $\text{X}^{\text{n}+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}$ ; en donde X = P, Si, Ge, As o similar; y M = Mo, W o similar) (ácido fosfotúngstico) se muestra en la Fig. 1. Un tetraedro  $\text{XO}_4$  está presente en el centro del poliedro hecho a partir de unidades de octaedro  $\text{MO}_6$ , y una gran cantidad de agua cristalina existe rodeando la estructura del mismo. La estructura del ácido de agrupación no está particularmente limitada, y puede ser, por ejemplo, el tipo Dawson o similar, en vez del tipo Keggin anterior.

El catalizador ácido de agrupación no está normalmente en el estado cristalino, aunque el agua que se coordina al catalizador ácido de agrupación a la tasa de cantidad constante se sustituye como la palabra "agua cristalina", que se usa generalmente. Además, el agua cristalina generalmente significa que está contenida cuando el catalizador ácido de agrupación se pone en el estado cristalino. Sin embargo, una molécula de agua que coordina con el catalizador ácido de agrupación en el estado pseudo-fundido en que cada molécula del catalizador ácido de agrupación se libera, o cuando el catalizador ácido de agrupación se disuelve en el disolvente orgánico (en este caso, no está en el estado disuelto, sino en estado coloide) se denomina como agua cristalina.

El catalizador ácido de agrupación descrito anteriormente está en el estado sólido a temperatura normal. Sin embargo, se pone en el estado pseudo-fundido, cuando la temperatura se eleva por calentamiento. Así, se muestra la actividad catalítica frente a la reacción de hidrólisis de celulosa o hemicelulosa. En este documento, "estado pseudo-fundido" significa un estado fundido en apariencia, aunque no es un estado líquido completamente fundido, que es el estado cercano al coloide (sol) en que el ácido de agrupación se dispersa en el líquido y muestra capacidad de flujo. El estado tiene alta viscosidad y alta densidad. Si el ácido de agrupación está en el estado pseudo-fundido o no puede confirmarse visualmente. De forma alternativa, si el ácido de agrupación en un estado pseudo-fundido es homogéneo, puede confirmarse por DSC (calorimetría por barrido diferencial) o similar.

Como se describe anteriormente, el ácido de agrupación muestra alta actividad catalítica frente a la reacción de hidrólisis de celulosa incluso a baja temperatura debido a su alta fortaleza ácida. Además, como el diámetro del ácido de agrupación es aproximadamente  $2 \text{ nm}$ , la propiedad de mezcla con el material fibroso vegetal que es materia prima es excelente, y la hidrólisis de celulosa puede promoverse de forma eficaz. Por lo tanto, puede realizarse la hidrólisis de celulosa bajo condición suave; así, la eficiencia energética es alta y se reduce la carga medioambiental. Además, a diferencia del método de hidrólisis convencional de celulosa que usa ácido tal como ácido sulfúrico, el método de la presente invención que usa el ácido de agrupación como un catalizador tiene alta eficacia de separación de sacárido y un catalizador; así pueden separarse fácilmente.

Además, como el ácido de agrupación se pone en el estado sólido dependiendo de la temperatura, el ácido de agrupación puede separarse del sacárido que es el producto. Por lo tanto, el ácido de agrupación separado puede recogerse y reutilizarse. Además, el catalizador ácido de agrupación en el estado pseudo-fundido funciona como un disolvente de reacción, así, la cantidad de disolvente como un disolvente de reacción puede reducirse

significativamente en comparación con el método convencional. Esto significa que la eficacia de la separación entre el ácido de agrupación y el sacárido que es el producto y la recogida del ácido de agrupación puede mejorarse mucho. Esto es, la presente invención en que se usa el ácido de agrupación como el catalizador de hidrólisis para la celulosa puede reducir el coste y la carga medioambiental.

- 5 Es preferible que el catalizador ácido de agrupación y el material fibroso vegetal se mezclen anteriormente y se agiten antes del calentamiento. La eficacia de contacto entre el ácido de agrupación y el material fibroso vegetal puede aumentarse mezclando el catalizador ácido de agrupación y el material fibroso vegetal en alguna extensión antes de que el catalizador ácido de agrupación se ponga en el estado pseudo-fundido.

- 10 Como se describe anteriormente, ya que el catalizador ácido de agrupación se pone en el estado pseudo-fundido y funciona como el disolvente de reacción en la etapa de hidrólisis, el agua, el disolvente orgánico o similar no puede usarse como el disolvente de reacción en la etapa de hidrólisis de la presente invención dependiendo de la forma (tamaño, estado de las fibras o similar) del material fibroso vegetal, y la relación de mezcla y la relación de volumen del catalizador ácido de agrupación y el material fibroso vegetal.

- 15 El estado pseudo-fundido del ácido de agrupación varía dependiendo de la temperatura y la cantidad de agua cristalina contenida en el catalizador ácido de agrupación (véase la Fig. 2). De forma específica, en el ácido fosfotúngstico que es el ácido de agrupación, si la cantidad de agua cristalina a contener aumenta, la temperatura que muestra el estado pseudo-fundido disminuye. Esto es, el catalizador ácido de agrupación que contiene una cantidad grande de agua cristalina muestra la catálisis frente a la reacción de hidrólisis de celulosa a menor temperatura que la del catalizador ácido de agrupación que contiene una cantidad relativamente pequeña de agua cristalina. Esto significa que el catalizador ácido de agrupación puede estar en el estado pseudo-fundido a la temperatura deseada de reacción de hidrólisis controlando la cantidad de agua cristalina contenida en el catalizador ácido de agrupación en el sistema de reacción de la etapa de hidrólisis. Por ejemplo, en el caso de usar ácido fosfotúngstico como el catalizador ácido de agrupación, la temperatura de la reacción de hidrólisis puede estar controlada en el intervalo de 110°C a 40°C dependiendo de la cantidad de agua cristalina del ácido de agrupación (véase la Fig. 2).

- 20 La Fig. 2 muestra la relación entre la tasa de agua cristalina de un heteropoliácido (ácido fosfotúngstico) que es un catalizador ácido de agrupación típico y la temperatura a la que el estado pseudo-fundido comienza a mostrarse (temperatura de fusión en apariencia). El catalizador ácido de agrupación está en el estado de solidificación en el área bajo la curva y está en el estado pseudo-fundido en el área por encima de la curva. En la Fig. 2, una cantidad de humedad (tasa de agua cristalina) (%) significa un valor en que la cantidad estándar de agua cristalina  $n$  ( $n=30$ ) del ácido de agrupación (ácido fosfotúngstico) se denomina como 100%. La cantidad de agua cristalina puede especificarse mediante un método de descomposición térmica (medida TG), ya que el catalizador ácido de agrupación no tiene componente que se volatilice por descomposición térmica incluso a alta temperatura como 800°C.

- 35 En este documento, la cantidad estándar de agua cristalina significa la cantidad (número de moléculas) de agua cristalina contenida en una molécula de ácido de agrupación en el estado cristalino sólido a temperatura ambiente, y varía dependiendo de la clase del ácido de agrupación. Por ejemplo, la cantidad de ácido fosfotúngstico es aproximadamente 30 [ $H_3 [PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$  ( $n = 30$ )], la cantidad de ácido silicotúngstico es aproximadamente 24 [ $H_4 [SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$  ( $n = 24$ )], y la cantidad de ácido fosfomolibdico es aproximadamente 30 [ $H_3 [PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$  ( $n = 30$ )].

- 40 La cantidad de agua cristalina contenida en el catalizador ácido de agrupación puede ajustarse controlando la cantidad de humedad presente en el sistema de reacción de hidrólisis. Específicamente, si la cantidad de agua cristalina del catalizador ácido de agrupación se necesita que se aumente, esto es, si la temperatura de reacción se necesita que se disminuya, por ejemplo, puede añadirse agua al sistema de reacción de hidrólisis, de manera que el agua se añade a una mezcla que contiene el material fibroso vegetal y el catalizador ácido de agrupación, o se aumenta la humedad relativa de la atmósfera en el sistema de reacción. Así, el ácido de agrupación incorpora agua que se añade como agua cristalina, y la temperatura de fusión en apariencia del catalizador ácido de agrupación disminuye.

- 50 Por otro lado, si la cantidad de agua cristalina del catalizador ácido de agrupación se necesita que se disminuya, esto es, si la temperatura de reacción se necesita que se aumente, por ejemplo, la cantidad de agua cristalina del catalizador ácido de agrupación puede disminuirse, de manera que el agua se evapora calentando el sistema de reacción, o un agente desecante se añade a una mezcla que contiene el material fibroso vegetal y el catalizador ácido de agrupación. Así, la temperatura de fusión en apariencia del catalizador ácido de agrupación aumenta.

- 55 Como se describe anteriormente, la cantidad de agua cristalina del ácido de agrupación puede controlarse fácilmente, y la temperatura de la reacción de hidrólisis de celulosa puede también ajustarse fácilmente controlando la cantidad del agua cristalina.

En la etapa de hidrólisis, si la humedad relativa del sistema de reacción se disminuye por calentamiento, es preferible mantener la cantidad deseada de agua cristalina del catalizador ácido de agrupación. Específicamente, se

usa un método en que la atmósfera en el sistema de reacción puede ser presión de vapor saturada a temperatura de reacción predeterminada, por ejemplo, comprendiendo anteriormente la fabricación del estado de presión de vapor saturado a la temperatura de reacción de hidrólisis en un recipiente de reacción que está sellado, disminuyendo la temperatura mientras se mantiene el estado sellado para condensar el vapor, y añadiendo el agua condensada al material fibroso vegetal y el catalizador ácido de agrupación.

Además, si se usa el material fibroso vegetal que contiene humedad, es preferible considerar la cantidad de humedad contenida en el material fibroso vegetal como la cantidad de humedad presente en el sistema de reacción. Sin embargo, si se usa el material fibroso vegetal en el estado seco, no se necesita que se considere.

La disminución de la temperatura de reacción en la etapa de hidrólisis tiene la ventaja de ser capaz de mejorar la eficiencia energética.

Además, dependiendo de la temperatura de la etapa de hidrólisis, la selectividad de la producción de glucosa por hidrólisis de celulosa contenida en el material fibroso vegetal varía. Generalmente, una velocidad de reacción aumenta cuando la temperatura de reacción aumenta. Por ejemplo, como se presenta en la Solicitud de Patente Japonesa núm. 2007-115407, en la reacción de hidrólisis de celulosa que usa ácido fosfotúngstico (la temperatura de fusión en apariencia es aproximadamente 40°C; véase la Fig. 2) que tiene la tasa de agua cristalina 160%, la velocidad de reacción  $R$  a 50°C a 90°C aumenta ya que la temperatura se eleva, y casi toda la celulosa reacciona a alrededor de 80°C. Por otro lado, el rendimiento de glucosa  $\eta$  muestra una tendencia en aumento de forma similar ya que la velocidad de reacción de celulosa a 50°C a 60°C, aunque comienza a disminuir después de llegar a un pico a 70°C. Esto es, mientras la glucosa se produce altamente de forma selectiva a 50 a 60°C, las reacciones distintas de la producción de glucosa, por ejemplo, la producción de otro sacárido tal como xilosa y la producción de producto de descomposición siguen a 70 a 90°C.

Por lo tanto, la temperatura de reacción de hidrólisis es un elemento importante que influye en la velocidad de reacción de la celulosa y la selectividad de la producción de glucosa. Se ha descrito ya que la temperatura de la reacción de hidrólisis es preferiblemente baja desde el punto de vista de la eficiencia energética, aunque es preferible determinar la temperatura de la reacción de hidrólisis en consideración de la velocidad de reacción de celulosa y la selectividad de la producción de glucosa. La velocidad de reacción  $R$  de la celulosa y el rendimiento de glucosa  $\eta$  pueden calcularse por la fórmula mostrada en el Ejemplo 1.

En la etapa de hidrólisis,  $(n-1)$  moléculas de agua se necesitan para descomponer la celulosa, en que  $n$  glucosas se polimerizan, en  $n$  glucosas. Por lo tanto, si la cantidad total de humedad de la cantidad de agua cristalina necesaria para que el catalizador ácido de agrupación esté en el estado pseudo-fundido a la temperatura de reacción, y la humedad necesaria para que toda la celulosa cargada se hidrolice a la glucosa no está presente en el sistema de reacción, el agua cristalina del catalizador ácido de agrupación se usa para la hidrólisis de celulosa, y la cantidad de agua cristalina disminuye. Así, el ácido de agrupación se pone en el estado de solidificación. Esto es, la mezcla del material fibroso vegetal y el catalizador ácido de agrupación no pueden mezclarse de forma suficiente por el aumento en la viscosidad de la mezcla además la catálisis del catalizador ácido de agrupamiento frente a la hidrólisis de celulosa disminuye.

Por lo tanto, en la etapa de hidrólisis, es preferible ajustar la cantidad de humedad en el sistema de reacción como posteriormente para asegurar la actividad catalítica del catalizador ácido de agrupación a la temperatura de reacción y la función del catalizador ácido de agrupación como el disolvente de reacción, esto es, mantener el estado pseudo-fundido del catalizador ácido de agrupación. Esto es, la cantidad de humedad preferible en el sistema de reacción es más que la cantidad total de (A) agua cristalina necesaria para que todo el catalizador ácido de agrupación presente en el sistema de reacción esté en el estado pseudo-fundido a la temperatura de reacción en la etapa de hidrólisis y (B) la humedad necesaria para que toda la celulosa presente en el sistema de reacción se hidrolice a la glucosa.

En este documento, (A) el agua cristalina necesaria para que todo el catalizador ácido de agrupación esté en el estado pseudo-fundido incluye el estado en que el agua cristalina necesaria para que todo el catalizador ácido de agrupación esté en el estado pseudo-fundido a la temperatura en la etapa de hidrólisis esté incluida en una red cristalina y el estado en que una parte de molécula de agua está presente fuera de la red cristalina.

En la etapa de hidrólisis, si el catalizador ácido de agrupación se pone en el estado sólido y la actividad catalítica del mismo disminuye por disminución de humedad en el sistema de reacción y además por disminución de la cantidad de agua cristalina en el catalizador ácido de agrupación, la disminución de la actividad catalítica del catalizador ácido de agrupación puede evitarse aumentando la temperatura de hidrólisis para hacer que el catalizador ácido de agrupación esté en el estado pseudo-fundido.

Una parte de humedad en la disolución acuosa de sacárido que se hace disolviendo el sacárido producido en la etapa de hidrólisis puede añadirse en la etapa de hidrólisis. En la etapa de hidrólisis, añadiendo agua, el sacárido producido por la hidrólisis de celulosa se disuelve antes de que el sacárido se deposite y el cristal del mismo crezca o se agregue, por lo tanto, la contaminación del catalizador ácido de agrupación en el sacárido puede evitarse de forma eficiente. Esto es, el sistema de reacción en la etapa de hidrólisis contiene (C) humedad necesaria para disolver al menos una parte del sacárido a producir, además de la cantidad total de (A) agua cristalina necesaria

para que el catalizador ácido de agrupación esté en el estado pseudo-fundido, y (B) humedad necesaria para que la celulosa se hidrolice a la glucosa, así, puede producirse un sacárido más purificado y la tasa de recogida del catalizador ácido de agrupación puede aumentarse (véase Fig. 3). Además, en la etapa de hidrólisis, hay una ventaja que el rendimiento de agitación del catalizador ácido de agrupación y el material fibroso vegetal se eleva añadiendo (C) agua en que al menos una parte del sacárido a producir es soluble. Desde el punto de vista anterior, es preferible añadir toda la humedad en la disolución acuosa de sacárido al sistema de reacción en la etapa de hidrólisis. Particularmente, es preferible añadir humedad que puede disolver todo el sacárido producido por la hidrólisis del material fibroso vegetal en la etapa de hidrólisis.

Por otro lado, como la eficacia de contacto entre el material fibroso vegetal y el catalizador ácido de agrupación disminuye por la cantidad de (C) agua añadida, es preferible elevar la temperatura de reacción para aumentar la reactividad. Así, la eficiencia energética puede disminuir.

Por lo tanto, es preferible que la cantidad de agua para disolver el sacárido sea la cantidad que puede disolver la cantidad de disolución saturada de sacárido producida por todo el material fibroso vegetal cargado para hacer una disolución acuosa saturada (en adelante, puede denominarse como una cantidad de agua para la disolución saturada de glucosa). La adición de excesiva humedad tiene desventajas de la disminución en la eficacia de separación en la siguiente etapa de separación y la disminución en la concentración de la disolución acuosa de sacárido a obtener, además de la disminución en la eficiencia energética en la etapa de hidrólisis. Desde el punto de vista anterior, es preferible que la cantidad de agua para la disolución acuosa de sacárido sea la cantidad de agua para la disolución saturada de glucosa independientemente del ritmo de adición del agua.

La cantidad de agua que puede disolver todo el sacárido producido a partir del material fibroso vegetal puede calcularse por la solubilidad del sacárido tal como glucosa o xilosa a producir al agua. Sin embargo, como se describe anteriormente, la cantidad de agua varía dependiendo de la temperatura de reacción y tiempo en la etapa de hidrólisis, por lo tanto, es necesario que la temperatura y el tiempo se ajusten para hacer que la condición sea aproximadamente la misma en todas las cargas de producción. Así, la cantidad óptima de agua a añadir puede mantenerse siempre.

La condición de temperatura en la etapa de hidrólisis puede determinarse por consiguiente en consideración de diversos elementos (por ejemplo, selectividad de reacción, eficiencia energética, una velocidad de reacción de celulosa o similares) como se describe anteriormente. Desde el punto de vista del equilibrio de la eficiencia energética, la velocidad de reacción de la celulosa y el rendimiento de glucosa, la temperatura es preferiblemente 140°C o menos, más preferiblemente 120°C o menos. Dependiendo de la forma del material fibroso vegetal, incluso baja temperatura tal como 100°C o menos puede incluirse en la condición de temperatura de la presente invención. En ese caso, la glucosa puede producirse por eficiencia energética particularmente alta.

La presión en la etapa de hidrólisis no está particularmente limitada. La hidrólisis de celulosa puede promoverse eficientemente bajo la condición de presión suave, desde presión normal (presión atmosférica) a 1 MPa, ya que la actividad catalítica del catalizador ácido de agrupación frente a la reacción de hidrólisis de celulosa es alta.

La relación del material fibroso vegetal y el catalizador ácido de agrupación varía a partir de las propiedades (por ejemplo, tamaño o similar) del material de fibra vegetal a usar, y un método de agitación o mezcla en la etapa de hidrólisis. Por lo tanto, la relación puede determinarse por consiguiente dependiendo de las condiciones de realización. La relación está preferiblemente en el intervalo en que la relación de peso (el peso de catalizador ácido de agrupación: el peso de material de fibra vegetal) es de 1:1 a 4:1, y puede estar generalmente alrededor de 1:1.

Como la mezcla que contiene el catalizador ácido de agrupación y el material fibroso vegetal en la etapa de hidrólisis tiene alta viscosidad, como método de agitación de la mezcla se usa ventajosamente, por ejemplo, un molino de bolas calientes o similares. Sin embargo, puede usarse un agitador general.

El tiempo de la etapa de hidrólisis no está particularmente limitado, y puede ajustarse por consiguiente dependiendo de la forma del material fibroso vegetal a usar, la relación del material fibroso vegetal y el catalizador ácido de agrupación, la capacidad catalítica del catalizador ácido de agrupación, la temperatura de reacción y la presión de reacción.

Después de la hidrólisis, si la temperatura del sistema de reacción se disminuye, en la mezcla hidrolizada que contiene los residuos (celulosa sin reaccionar o similar) y el catalizador ácido de agrupación, el sacárido producido en la etapa de hidrólisis está contenido como la disolución acuosa de sacárido en el caso que el agua que disuelve el sacárido esté presente, o contenido en el estado sólido depositándose en el caso de que no esté presente agua que disuelva el sacárido. Una parte del sacárido producido puede estar contenido en la disolución acuosa de sacárido, y el resto del sacárido puede estar contenido en la mezcla anterior en el estado sólido. El catalizador ácido de agrupación tiene además solubilidad en agua, de manera que el catalizador ácido de agrupación se disuelve también en agua dependiendo del contenido en agua de la mezcla después de la etapa de hidrólisis.

Después, la etapa de separación para separar el sacárido (principalmente glucosa) producido en la etapa de hidrólisis a partir del catalizador ácido de agrupación se explicará. La etapa de separación comprende al menos dos

- etapas: (1) una primera etapa de separación para separar un contenido sólido que contiene residuos procedentes de un contenido líquido que contiene una disolución acuosa de sacárido y una disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación, y (2) una segunda etapa de separación para separar un contenido sólido que contiene el sacárido procedente de la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación en el contenido líquido separado en la primera etapa de separación. En adelante, cada etapa de separación se describirá en orden.
- 5
- La primera etapa de separación (1) es una etapa para separar una mezcla que contiene una disolución acuosa de sacárido en que al menos una parte del sacárido producido en la etapa de hidrólisis se disuelve, una disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación en que el catalizador ácido de agrupación se disuelve, y residuos en un contenido sólido que contiene los residuos y un contenido líquido que contiene la disolución acuosa de sacárido y la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación.
- 10
- Como se describe anteriormente, si el sacárido en el estado sólido está contaminado por el catalizador ácido de agrupación, y el sacárido con el catalizador ácido de agrupación contaminado se separa del catalizador ácido de agrupación, la pureza del sacárido a obtener disminuye y la tasa de recogida del catalizador ácido de agrupación disminuye.
- 15
- Así, mezclando la disolución acuosa de sacárido en la que al menos una parte del sacárido producido, preferiblemente todo el sacárido producido, se disuelve en agua, y la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación en que el catalizador ácido de agrupación se disuelve en el disolvente orgánico, se evita la contaminación del catalizador ácido de agrupación en el sacárido (disolución acuosa de sacárido), y la eficacia de separación del catalizador ácido de agrupación del sacárido puede mejorarse.
- 20
- En la primera etapa de separación, el disolvente orgánico en que el catalizador ácido de agrupación se disuelve no está particularmente limitado mientras tenga la propiedad de solubilidad de que el disolvente orgánico es un buen disolvente para el catalizador ácido de agrupación, aunque es un pobre disolvente para el sacárido. La solubilidad del sacárido al disolvente orgánico es preferiblemente 0,6 g/100 ml o menos, más preferiblemente 0,06 g/100 ml o menos, para depositar de forma eficiente el sacárido. En este caso, la solubilidad del catalizador ácido de agrupación al disolvente orgánico es preferiblemente 20 g/100 ml o más, más preferiblemente 40 g/100 ml o más, para depositar eficientemente solo sacárido.
- 25
- Ejemplos específicos del disolvente orgánico incluyen alcoholes tales como etanol, metanol y n-propanol, y éteres tales como dietiléter y diisopropiléter. Los alcoholes y éteres se usan adecuadamente. En particular, son adecuados el etanol y dietiléter. Como el dietiléter no disuelve sacáridos tal como glucosa o similares y tiene alta solubilidad del ácido de agrupación, es uno de los disolventes adecuados usados en la separación del sacárido a partir del catalizador ácido de agrupación. Por otro lado, como el etanol apenas disuelve el sacárido tal como glucosa o similares y tiene alta solubilidad del catalizador ácido de agrupación, es también uno de los disolventes adecuados. El dietiléter tiene la ventaja en la destilación en comparación con el etanol. El etanol es más fácilmente obtenible que el dietiléter, y tiene la ventaja de que la solubilidad del catalizador ácido de agrupación es extremadamente alta.
- 30
- La cantidad usada del disolvente orgánico varía dependiendo de la propiedad de solubilidad del disolvente orgánico al sacárido y al catalizador ácido de agrupación, y la cantidad de humedad contenida en la mezcla hidrolizada. Por lo tanto, una cantidad adecuada puede determinarse por consiguiente de manera que el ácido de agrupación pueda recogerse de forma eficiente.
- 35
- En la primera etapa de separación, como se describe anteriormente, al menos una parte del sacárido producido puede disolverse en la disolución acuosa de sacárido. Es preferible que todo el sacárido producido se disuelva en ella. Esto es, es preferible que la cantidad de agua que puede disolver todo el sacárido producido por la celulosa contenida en el material fibroso vegetal esté contenida en la disolución acuosa de sacárido.
- 40
- Además, el ritmo de adición de la humedad que disuelve el sacárido en la primera etapa de separación no está limitado. Como se describe anteriormente, una parte o toda la humedad puede añadirse en la etapa de hidrólisis, o la falta de o toda la humedad puede añadirse en la primera etapa de separación.
- 45
- Generalmente, la temperatura en la etapa de separación está preferiblemente en el intervalo de temperatura ambiente a 60°C, dependiendo del punto de ebullición del disolvente orgánico o similar. Además, en la etapa de separación, es preferible que la disolución acuosa de sacárido y la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación estén suficientemente agitadas y mezcladas. El método de agitación específico no está particularmente limitado, y puede usarse un método general. Desde el punto de vista de la eficacia de recogida del ácido de agrupación, el método de agitación que puede moler el contenido sólido tal como un molino de bolas, es adecuado.
- 50
- En la primera etapa de separación, el contenido líquido que contiene la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación en que el catalizador ácido de agrupación se disuelve mediante el disolvente orgánico y la disolución acuosa de sacárido en que el sacárido se disuelve mediante agua, se separa del contenido sólido que contiene residuos o similares del material fibroso vegetal. El método de separación específico no está particularmente limitado, y puede emplearse un método de separación general sólido-líquido tal como filtración o decantación. El
- 55

catalizador ácido de agrupación tiene solubilidad en agua, de manera que una parte del catalizador ácido de agrupación puede disolverse en la disolución acuosa de sacárido.

5 En el caso de que una parte del sacárido producido en la etapa de hidrólisis no se disuelva y se separe junto con los residuos como el contenido sólido, el contenido sólido de residuos o similares puede separarse adicionalmente de la disolución acuosa de sacárido añadiendo agua al contenido sólido usando la solubilidad en agua del sacárido y la insolubilidad en agua de los residuos.

10 En la segunda etapa de separación, el agua se elimina de forma selectiva del contenido líquido, que contiene la disolución acuosa de sacárido y la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación separado en la primera etapa de separación, por un medio de deshidratación capaz de absorber agua a través de absorción química para depositar el sacárido, entonces el sacárido se separa de la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación en que el catalizador ácido de agrupación está disuelto. El sacárido no se disuelve debido a que tiene solubilidad extremadamente baja en el disolvente de la disolución de disolvente orgánico del ácido de agrupación, y si el contenido líquido se deshidrata, el sacárido se deposita. En el caso de que el catalizador ácido de agrupación se disuelva en la disolución acuosa de sacárido, el catalizador ácido de agrupación disuelto en la disolución acuosa de sacárido puede disolverse en el disolvente orgánico. Por lo tanto, si el contenido líquido se deshidrata, el catalizador ácido de agrupación puede disolverse en la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación y recogerse.

15 En este documento, el medio de deshidratación capaz de absorber agua a través de absorción química no está particularmente limitado mientras el medio pueda absorber de forma selectiva agua a través de absorción química y eliminar agua. Por ejemplo, un método que puede poner en contacto una resina de intercambio iónico, particularmente una resina de intercambio aniónico, con el contenido líquido que contiene la disolución acuosa de sacárido y la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación puede usarse, además de un método para añadir el agente desecante tal como un gel de sílice o cloruro de calcio anhidro. Desde el punto de vista de la cantidad de agua quimiosorbida, la deshidratación se realiza preferiblemente añadiendo el agente desecante. En particular, el gel de sílice se usa preferiblemente como el agente desecante.

20 La cantidad añadida del agente desecante puede determinarse por consiguiente mientras pueda eliminarse toda la humedad contenida en el contenido líquido, ya que la cantidad añadida del agente desecante varía dependiendo de la capacidad de hidratación del agente desecante mediante la absorción química. Por ejemplo, si el gel de sílice se usa como el agente desecante, la cantidad de agua quimiosorbida por el gel de sílice puede calcularse como sigue.

25 Esto es, el gel de sílice en que el peso en el estado seco se mide anteriormente se deja en vapor de agua saturado a temperatura ambiente. Entonces, la presión se reduce a aproximadamente 0,1 torr (13,33 Pa) por medio de una bomba de vacío bajo la condición de que la temperatura se mantenga, y el gel de sílice se deja en él. En esta etapa, se considera que el gel de sílice está en el estado en que los poros se llenan con agua destilada dejándolos estar en vapor de agua saturado, y entonces el agua fisiosorbida que se ha condensado capilarmente por reducción de presión se elimina, así el estado del gel de sílice se cambia de forma que solo se absorbe el agua absorbida químicamente. El gel de sílice se deja en vapor de agua saturado hasta que los poros del gel de sílice están suficientemente llenos con el agua destilada, y el gel de sílice se deja a presión reducida hasta que el agua fisiosorbida del gel de sílice se elimina.

30 Si los poros del gel de sílice se llenan con el agua destilada o no, y si el agua fisiosorbida del gel de sílice se elimina o no, puede juzgarse midiendo el peso del gel de sílice. Esto es, puede juzgarse que los poros del gel de sílice se llenan con el agua destilada si el aumento en peso debido a que la absorción de agua para y el peso se estabiliza después de que el gel de sílice se deje en vapor de agua saturado. Puede juzgarse que el agua fisiosorbida del gel de sílice se elimina si la disminución en peso para y el peso se estabiliza después de que el gel de sílice se deje bajo la condición de presión reducida. Como un guía aproximado, si la relación de cambio del peso es menor que 1%, se considera que el estado seco y húmedo del gel de sílice se estabiliza. Se considera que la diferencia entre el peso estabilizado del gel de sílice en que el agua fisiosorbida se elimina y el peso seco anterior es la cantidad de agua quimiosorbida por el gel de sílice.

35 Por ejemplo, si el gel de sílice dejado en vapor de agua saturado se deja a presión reducida, el peso del gel de sílice se reduce y la cantidad de agua absorbida ( $H_2O$ -g/ $SiO_2$ -g) [(peso de gel de sílice hídrico) – (peso seco de gel de sílice) / (peso seco de gel de sílice)] disminuye y se estabiliza como una línea asintótica como se muestra en la Fig. 4. La cantidad para estabilizar el agua absorbida puede considerarse como la cantidad de agua quimiosorbida.

40 La cantidad añadida del agente desecante no está particularmente limitado si la disolución acuosa de sacárido puede deshidratarse para depositar el sacárido como se describe anteriormente. En el caso del gel de sílice, es preferible usar más de la cantidad capaz de absorber 1,5 veces de humedad a eliminar a través de absorción química.

45 En el caso de usar gel de sílice como el agente desecante y etanol como el disolvente orgánico, si se añade cantidad excesiva de gel de sílice, el catalizador ácido de agrupación no puede absorberse por el gel de sílice ya que la solubilidad del catalizador ácido de agrupación al etanol es alta. Sin embargo, dependiendo de la combinación del agente desecante y el disolvente orgánico, el catalizador ácido de agrupación disuelto en el disolvente orgánico

puede absorberse por el agente desecante añadiendo cantidad excesiva del agente desecante. Por lo tanto, hay casos en que la cantidad excesiva del agente desecante no puede usarse desde el punto de vista de la tasa de recogida del catalizador ácido de agrupación y la pureza del sacárido.

5 Los inventores de la presente invención han encontrado que el volumen de poro del gel de sílice influye la tasa de recogida de glucosa (la relación de la cantidad de glucosa recogida a la cantidad de glucosa realmente producida) (véase la Fig. 5 y el experimento de referencia). Esto es, los inventores han encontrado que la cantidad de agua quimiosorbida por unidad de peso es equivalente, aunque la tasa de recogida de glucosa del gel de sílice que tiene un volumen de poro grande es mayor en comparación con el gel de sílice que tiene volumen de poro menor. Esto sugiere que el depósito de glucosa por deshidratación usando el agente desecante que tiene una estructura porosa tal como gel de sílice necesita no solo la cantidad de agua quimiosorbida por el agente desecante, sino además volumen para depositar glucosa en la superficie del agente desecante.

10 El sacárido depositado eliminando humedad mediante un medio de deshidratación puede separarse de la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación mediante un método de separación sólido-líquido general tal como decantación o filtración. El contenido sólido que contiene el sacárido separado puede obtenerse como la disolución acuosa de sacárido mediante lavado usando agua. Específicamente, en el caso de deshidratar usando el agente desecante, el contenido sólido que contiene el agente desecante y el sacárido pueden separarse mediante un método general tal como decantación o filtración, se añade agua al contenido sólido separado para lavar, y el sacárido se recoge separando la disolución acuosa de sacárido del contenido sólido que contiene el agente desecante (la tercera etapa de separación).

15 Por otro lado, la disolución de disolvente orgánico que contiene el catalizador ácido de agrupación puede separarse en el catalizador ácido de agrupación y el disolvente orgánico mediante un método de separación general tal como destilación. Como se describe anteriormente, el catalizador ácido de agrupación puede separarse de los productos, residuos o similares después de usarse como el catalizador de hidrólisis para celulosa, y puede recogerse. Además, el catalizador ácido de agrupación puede usarse de nuevo como el catalizador de hidrólisis para material fibroso vegetal que contiene celulosa.

20 Según la presente invención, la contaminación del catalizador ácido de agrupación en el sacárido producida hidrolizando celulosa y recogida se evita y puede obtenerse un sacárido de alta pureza. De forma específica, la cantidad de catalizador ácido de agrupación que contamina en el sacárido puede ser menor que 1%, adicionalmente menor que 0,1%, del catalizador ácido de agrupación usado como el catalizador de hidrólisis. Además, según la presente invención, la contaminación de subproducto como un componente caramelo tal como ácido orgánico, además de lignina, en la etapa de hidrólisis en el sacárido puede evitarse. Se sabe que si el catalizador ácido de agrupación o el subproducto contaminan el sacárido, la acción de fermentación de la levadura se inhibe en la fermentación de alcohol del sacárido. Sin embargo, la eficiencia de fermentación de alcohol puede mejorarse usando el sacárido obtenido por sacarificación y separación de la presente invención.

25 Además, la mejora en la tasa de recogida del catalizador ácido de agrupación puede alcanzarse evitando la contaminación del catalizador ácido de agrupación en el sacárido. Así, es posible aumentar la tasa de reutilización del catalizador ácido de agrupación y realizar de forma más eficiente la sacarificación y la separación del material fibroso vegetal.

### Ejemplos

30 En adelante, la cantidad de D-(+)-glucosa y D-(+)-xilosa se determina por un método de detección fluorescente posterior al marcado con cromatógrafo líquido de alto rendimiento (HPLC). Además, el ácido de agrupación se identifica y la cantidad del mismo se determina por ICP (Plasma acoplado de forma inductiva).

#### Ejemplo 1

35 Se cargó anteriormente agua destilada en un recipiente sellado, y la temperatura del mismo se elevó hasta la temperatura de reacción predeterminada (70°C) para hacer que el interior del recipiente estuviera en el estado de presión de vapor saturada, entonces el vapor de agua se unió a la superficie interna del recipiente.

40 Después, 1 kg de ácido fosfotúngstico en que la cantidad de agua cristalina se midió anteriormente, y 0,5 kg (peso seco) de celulosa se mezclaron y cargaron en el recipiente sellado. Además, se añadió agua destilada (55,6 g) que era escasa (excepto la humedad anterior de presión de vapor saturado a 70°C) para la cantidad total de humedad (158 g) necesaria para que el ácido fosfotúngstico estuviera en estado pseudo-fundido a la temperatura de reacción de 60°C y la humedad (55,6 g) necesaria para que la celulosa sea glucosa por hidrólisis, y agua (55,6 g) que disuelve glucosa producida cuando los 0,5 kg de celulosa se vuelven glucosa como la cantidad de disolución saturada.

45 Entonces, cuando el interior del recipiente sellado se calentó, el ácido fosfotúngstico se puso en el estado pseudo-fundido alrededor de 50°C, y el estado en que la mezcla en el recipiente fue capaz de agitarse se hizo a alrededor de 60°C. Se calentó adicionalmente a 70°C y se mantuvo la agitación durante 1,5 horas.

Después de esto, se paró el calentamiento, y se enfrió a alrededor de 40°C. Entonces, se añadieron 6 L de etanol y se agitaron durante 60 minutos. Así, el ácido fosfotúngstico y el sacárido se disolvieron completamente. Los residuos (fibras: celulosas sin reaccionar) se precipitaron.

- 5 Después, el precipitado se filtró, y el gel de sílice se añadió al filtrado obtenido y se agitó durante 30 minutos. La cantidad añadida del gel de sílice fue la cantidad capaz de absorber 1,5 veces de agua (55,6 g de agua para disolución saturada de glucosa) para disolver la glucosa a través de absorción química. La cantidad de agua quimiosorbida por el gel de sílice se denominó como un valor calculado por el siguiente método.

Cantidad de agua quimiosorbida por gel de sílice

- 10 El gel de sílice en que el peso seco se midió anteriormente se dejó en vapor de agua saturado a temperatura ambiente durante 1 hora. Entonces, la presión se redujo a aproximadamente 0,1 torr (13,33 Pa) por medio de una bomba de vacío y el gel de sílice se dejó en ella. La disminución en peso del gel de sílice se completó durante aproximadamente 6 horas (véase la Fig. 4). El gel de sílice se sacó y el peso (peso estable) del mismo se midió, y la diferencia entre el peso estable y el peso seco [(peso estable) – (peso seco)] se dividió por el peso seco del gel de sílice, entonces el valor resultante se denominó como una cantidad de agua quimiosorbida por unidad de peso por el gel de sílice.

15 Posteriormente, el contenido sólido que contiene el gel de sílice y el sacárido depositado debido a la deshidratación del gel de sílice se separó del contenido líquido que contiene ácido fosfotúngstico y etanol por filtración. El contenido sólido obtenido se lavó mediante 1.000% en volumen de agua, y se filtró adicionalmente. Así, la disolución acuosa de sacárido se separó del gel de sílice.

- 20 De forma separada, la disolución de etanol se destiló y el etanol y el ácido fosfotúngstico se separaron.

Los siguientes puntos se midieron para el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Los siguientes puntos se calcularon mediante las siguientes fórmulas. Además, la cantidad residual del ácido fosfotúngstico en la disolución acuosa de sacárido se calculó midiendo la cantidad de fósforo y tungsteno en la disolución acuosa de sacárido por medida ICP (n=4) como un valor medio.

- 25 • Velocidad de reacción de celulosa R (%): la relación de celulosa realmente hidrolizada a la cantidad cargada de celulosa.
- Rendimiento de glucosa  $\eta$  (%): la relación de glucosa recogida realmente a la cantidad de producción teórica de glucosa que se produce cuando toda la celulosa cargada se vuelve glucosa.
- 30 • Relación residual de ácido fosfotúngstico r (%) en una disolución acuosa de sacárido: la relación de ácido fosfotúngstico restante en una disolución acuosa de sacárido a la cantidad cargada de ácido fosfotúngstico.
- Tasa de recogida de glucosa C (%): la relación de glucosa recogida realmente a la cantidad de producción teórica de glucosa que se produce cuando toda la glucosa hidrolizada realmente se vuelve glucosa

Fórmula matemática 1

$$\text{Velocidad de reacción } R = \frac{(Q_{Ct} - Q_{Cr})}{Q_{Ct}} \times 100$$

- 35 Q<sub>Ct</sub>: Cantidad cargada de celulosa

Q<sub>Cr</sub>: Cantidad de celulosa sin reaccionar

$$\text{Rendimiento } \eta = \frac{Q_G}{Q_{Gt}} \times 100$$

Q<sub>Gt</sub>: Cantidad de glucosa teórica producida hidrolizando toda la celulosa cargada

Q<sub>G</sub>: Cantidad de glucosa realmente recogida

- 40 Tasa residual  $r = \frac{Q_P}{Q_{Pt}} \times 100$

Q<sub>Pt</sub>: Cantidad cargada de ácido fosfotúngstico

Q<sub>P</sub>: Cantidad de ácido fosfotúngstico en disolución acuosa de azúcar

$$\text{Tasa de recogida } C = \frac{Q_G}{Q_{Gt}} \times 100$$

Q<sub>Gt</sub>: Cantidad de glucosa teórica producida hidrolizando toda la celulosa [(Q<sub>Ct</sub>)-(Q<sub>Cr</sub>)] realmente hidrolizada

QG: Cantidad de glucosa realmente recogida

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Velocidad de reacción R (%)	64	65	67	67
Rendimiento $\eta$ (%)	59	45	60	58
Tasa residual r (%)	0,05	0,04	8,3	4,2
Tasa de recogida C (%)	98,6	67,5	99,7	98,5

Ejemplo 2

5 Una disolución acuosa de sacárido se obtuvo hidrolizando celulosa de forma similar que en el Ejemplo 1 excepto que la cantidad añadida del gel de sílice se cambió a la cantidad capaz de absorber 1,5 veces de agua (55,6 g) para disolver la glucosa a través de la absorción física y la absorción química. La cantidad de agua fisiosorbida y quimiosorbida por el gel de sílice se calculó mediante el siguiente método. La velocidad de reacción R, rendimiento de glucosa  $\eta$ , tasa residual r de ácido fosfotúngstico y tasa de recogida de glucosa C en el Ejemplo 2 se muestran en la Tabla 1.

Cantidad de agua quimiosorbida y fisiosorbida por el gel de sílice

15 El gel de sílice en que el peso seco se midió anteriormente se dejó en vapor de agua saturado a temperatura ambiente durante 1 hora. Entonces, el peso (peso de absorción de agua) se midió y la diferencia entre el peso de absorción de agua y el peso seco [(peso de absorción de agua) – (peso seco)] se dividió por el peso seco del gel de sílice, y el valor resultante se denominó como una cantidad de agua quimiosorbida y fisiosorbida por unidad de peso por el gel de sílice.

Ejemplo comparativo 1

20 Se cargó agua destilada anteriormente en un recipiente sellado, y la temperatura de él se elevó a la temperatura de reacción predeterminada (60°C) para hacer que el interior del recipiente esté en el estado de presión de vapor saturada, entonces el vapor de agua se unió a la superficie interior del recipiente.

25 Después, 1 kg de ácido fosfotúngstico en que la cantidad de agua cristalina se midió anteriormente, y 0,5 kg (peso seco) de celulosa se mezclaron y cargaron en el recipiente sellado. Además, se añadió agua destilada (55,6 g), que era insuficiente (excepto la humedad anterior de presión de vapor saturado a 70°C) para la cantidad total de humedad (158 g) necesaria para que el ácido fosfotúngstico estuviera en estado pseudo-fundido a la temperatura de reacción de 60°C.

Entonces, cuando el interior del recipiente sellado se calentó, el ácido fosfotúngstico se puso en el estado pseudo-fundido alrededor de 40°C, y el estado en que la mezcla en el recipiente era capaz de agitarse se hizo a alrededor de 50°C. Se calentó adicionalmente a 60°C y se mantuvo en agitación durante 1,5 horas a 60°C.

30 Después de esto, se paró el calentamiento, y se enfrió a alrededor de 40°C. Entonces, se añadieron 6 L de etanol y se agitaron durante 60 minutos para disolver el ácido fosfotúngstico en el etanol. Así, el sacárido se precipitó junto con fibras (celulosas sin reaccionar).

Después, el precipitado se filtró, y se añadió 1 L del agua destilada al precipitado separado y se agitó durante 15 minutos, entonces se disolvió el sacárido. Se filtró adicionalmente para separar la disolución acuosa de sacárido de las fibras.

35 De forma separada, la disolución de etanol que se recogió como el filtrado se destiló, y el etanol y el ácido fosfotúngstico se separaron.

La velocidad de reacción R, rendimiento de glucosa  $\eta$ , tasa residual r de ácido fosfotúngstico y tasa de recogida de glucosa C en el Ejemplo comparativo 1 se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

40 Una disolución acuosa de sacárido se obtuvo hidrolizando la celulosa de forma similar que en el Ejemplo comparativo 1 excepto que después de la etapa de hidrólisis de la celulosa, el contenido sólido obtenido después de la reacción (el sacárido producido, el ácido fosfotúngstico y residuos tales como la celulosa sin reaccionar) que se

enfrió a alrededor de 40°C se molió por medio de un molinillo, entonces se añadieron 6 L de etanol al producto molido para llevar a cabo la etapa de separación.

La velocidad de reacción R, rendimiento de glucosa  $\eta$ , tasa residual r de ácido fosfotúngstico y tasa de recogida de glucosa C en el Ejemplo comparativo 2 se muestran en la Tabla 1.

5 Resultados

Como se muestra en la Tabla 1, el 8,3% del ácido fosfotúngstico (ácido de agrupación) permaneció en la disolución acuosa de sacárido obtenida en el Ejemplo comparativo 1, y el 4,2% de ácido fosfotúngstico (ácido de agrupación) permaneció en la disolución acuosa de sacárido obtenida en el Ejemplo comparativo 2.

10 Por otro lado, en los Ejemplos 1 y 2, en que la sacarificación y separación para la celulosa se realizó mediante el método de sacarificación y separación de la presente invención, la tasa residual r en la disolución acuosa de sacárido del ácido fosfotúngstico fue 0,05% en el Ejemplo 1, y fue 0,04% en el Ejemplo 2. Así, en los Ejemplos 1 y 2, la tasa residual r fue capaz de disminuir en gran cantidad en comparación con los Ejemplos comparativos 1 y 2. Esto es, según el método de sacarificación y separación de la presente invención, puede saberse que es posible producir una disolución acuosa de sacárido de alta pureza y aumentar la tasa de reutilización del catalizador ácido de agrupación mediante el gran aumento en la tasa de recogida del catalizador ácido de agrupación.

15 Además, mientras las disoluciones acuosas de sacárido obtenidas en los Ejemplos comparativos 1 y 2 se tiñeron ligeramente con negro, las disoluciones acuosas de sacárido obtenidas en los Ejemplos 1 y 2 fueron altamente transparentes. Se considera que esto es por el subproducto en la etapa de hidrólisis, por ejemplo, un componente caramelo que contiene ácido orgánico generado por sobre-reacción, y la lignina se disolvieron en la disolución de etanol de ácido fosfotúngstico en los Ejemplos 1 y 2.

20 En el Ejemplo comparativo 2, la solubilidad del ácido fosfotúngstico a etanol fue capaz de aumentarse aumentando la oportunidad de contacto entre el ácido fosfotúngstico, que se contaminó en el sacárido en el estado sólido producido y depositado en la etapa de hidrólisis, y etanol por el tratamiento de molido. Así, la relación residual r del ácido fosfotúngstico fue capaz de reducirse a aproximadamente la mitad del Ejemplo comparativo 1.

25 Además, comparando el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2, no hay mucha diferencia entre valores de la relación residual r del ácido fosfotúngstico. Sin embargo, mientras el rendimiento de glucosa  $\eta$  fue 59% y la tasa de recogida C fue 98,6% en el Ejemplo 1, el rendimiento de glucosa  $\eta$  fue 45% y la tasa de recogida C fue 67,5% en el Ejemplo 2, esto es, tanto el rendimiento  $\eta$  como la tasa de recogida C disminuyeron en el Ejemplo 2. Se estima que la cantidad añadida del gel de sílice que es un agente deshidratante se calculó incluyendo la cantidad de agua fisiosorbida por el gel de sílice en el Ejemplo 2, de manera que la cantidad de humedad capaz para el gel de sílice de cantidad añadida de absorber a través de absorción química no era suficiente, así no toda la cantidad de agua para la disolución saturada de glucosa fue capaz de absorberse. Esto es, se considera que la acción deshidratante mediante el gel de sílice fue insuficiente para depositar la glucosa producida, y la disolución acuosa de sacárido permaneció en la disolución de etanol de ácido fosfotúngstico. El resultado muestra que en el caso de usar un gel de sílice como un agente desecante, la capacidad física de absorción del gel de sílice no es efectiva para la acción deshidratante, y la glucosa puede recogerse de forma eficiente calculando la cantidad usada del gel de sílice solo a partir de la cantidad quimiosorbida por el gel de sílice.

Experimento de referencia

40 De forma similar que en el Ejemplo 1, la sacarificación y separación para la celulosa se realizó respectivamente usando gel de sílice A (nombre de producto: 923 AR; fabricado por FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.), o gel de sílice B (nombre de producto: D-350-120A; fabricado por AGG Si-Tech Co., Ltd.). Estos geles de sílice tienen diferente área superficial específica y volumen de poro mostrado en la Tabla 2. Las cantidades de agua quimiosorbida por los geles de sílice A y B que se calcularon de forma similar que en el Ejemplo 1 se muestran respectivamente en la Tabla 2.

Tabla 2

	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (ml/g)	Cantidad de agua quimiosorbida (g-H <sub>2</sub> O/g-SiO <sub>2</sub> )
Sílice A	500	0,32	0,329
Sílice B	412	1,23	0,342

45 Cambiando la cantidad usada de cada gel de sílice (véase la Fig. 5), se realizó la sacarificación y separación para la celulosa y se calculó el rendimiento de glucosa  $\eta$ . Además, se calcula  $[(Q_{H_2O-Si}/Q_{H_2O-G}) \times 100 (\%)]$ , que es la relación de la cantidad absorbida ( $Q_{H_2O-Si}$ ) de agua a través de la absorción química usando gel de sílice con respecto a la

cantidad ( $Q_{H_2O-G}$ ) de agua para la disolución saturada de la glucosa producida cuando toda la celulosa cargada se vuelve glucosa. El rendimiento de glucosa  $\eta$  a  $(Q_{H_2O-Si}/Q_{H_2O-G}) \times 100$  (%) se muestra en la Fig. 5.

5 Como se muestra en la Fig. 5, incluso si los valores de  $(Q_{H_2O-Si}/Q_{H_2O-G}) \times 100$  en geles de sílice A y B son equivalentes, esto es, si las cantidades de agua quimiosorbida por gel de sílice añadido en los geles de sílice A y B son equivalentes, el rendimiento de glucosa  $\eta$  en gel de sílice B fue mayor que el del gel de sílice A. Significa que el gel de sílice A fue capaz de depositar menos cantidad de glucosa que el gel de sílice B, incluso si dichas cantidades de geles se usaron de manera que la cantidad de agua quimiosorbida por el gel de sílice A y que el gel de sílice B fueran equivalentes. Además, se necesitó que la cantidad usada del gel de sílice A fuera grande para hacer que el rendimiento de glucosa fuera 100% ya que la curva que muestra la relación entre  $(Q_{H_2O-Si}/Q_{H_2O-G})$  y el rendimiento de glucosa  $\eta$  mostrados en la Fig. 5 tiene una forma convexa hacia abajo. Por otro lado, fue posible para el gel de sílice B que tenía un mayor volumen de poro comparado con el del gel de sílice A para depositar una mayor cantidad de glucosa usando menos cantidad de gel de sílice que el del gel de sílice A.

10 El resultado muestra que no solo la acción deshidratante a través de la absorción química del agente desecante, sino también el volumen de poro del agente desecante necesario para la deposición de la glucosa por la acción deshidratante es importante para el depósito de glucosa por deshidratación usando el agente desecante que tiene la estructura porosa tal como el gel de sílice.

15

## REIVINDICACIONES

1. Un método de sacarificación y separación de material fibroso vegetal, que comprende:
  - una etapa de hidrólisis para hidrolizar la celulosa contenida en el material fibroso vegetal usando un catalizador ácido de agrupación en un estado pseudo-fundido para producir sacárido, la mayoría del cual es glucosa;
- 5 una primera etapa de separación para separar una mezcla que contiene una disolución acuosa de sacárido en que se disuelve al menos una parte del sacárido producido en la etapa de hidrólisis, una disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación en que se disuelve el catalizador ácido de agrupación, y los residuos en un contenido sólido que contiene los residuos y un contenido líquido que contiene la disolución acuosa de sacárido y la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación; y
- 10 una segunda etapa de separación para deshidratar el contenido líquido, que contiene la disolución acuosa de sacárido y la disolución de disolvente orgánico de ácido de agrupación separada en la primera etapa de separación, mediante un medio de deshidratación capaz de absorber agua a través de absorción química para depositar el sacárido en la disolución acuosa de sacárido, y separar un contenido sólido que contiene el sacárido a partir de un contenido líquido que contiene el catalizador ácido de agrupación y el disolvente orgánico.
- 15 2. El método de sacarificación y separación de material fibroso vegetal según la reivindicación 1, en donde, en la etapa de hidrólisis, una cantidad de humedad en un sistema reactivo es una cantidad total o más de (1) agua cristalina necesaria para que todo el catalizador ácido de agrupación en el sistema reactivo esté en el estado pseudo-fundido bajo condición de temperatura de la etapa de hidrólisis, y (2) el agua necesaria para que toda la celulosa en el sistema reactivo se hidrolice a la glucosa.
- 20 3. El método de sacarificación y separación de material fibroso vegetal según la reivindicación 1, en donde todo el sacárido producido a partir de la celulosa se disuelve en la disolución acuosa de sacárido.
4. El método de sacarificación y separación para material fibroso vegetal según la reivindicación 1, en donde al menos una parte de agua que constituye la disolución acuosa de sacárido está contenida en el sistema reactivo de la etapa de hidrólisis.
- 25 5. El método de sacarificación y separación de material fibroso vegetal según la reivindicación 4, en donde toda el agua que constituye la disolución acuosa de sacárido está contenida en el sistema reactivo en la etapa de hidrólisis.
6. El método de sacarificación y separación de material fibroso vegetal según la reivindicación 1, en donde el medio de deshidratación es la adición de un agente desecante.
- 30 7. El método de sacarificación y separación de material fibroso vegetal según la reivindicación 6, en donde el gel de sílice se usa como el agente desecante.
8. El método de sacarificación y separación de material fibroso vegetal según la reivindicación 1, en donde la etapa de hidrólisis se realiza a 140°C o menos bajo presión normal a 1 MPa.
9. El método de sacarificación y separación de material fibroso vegetal según la reivindicación 1, en donde el catalizador ácido de agrupación es heteropoliácido.
- 35 10. El método de sacarificación y separación de material fibroso vegetal según la reivindicación 1, en donde la solubilidad del sacárido con respecto al disolvente orgánico es 0,6 g/100 ml o menos.
11. El método de sacarificación y separación de material fibroso vegetal según la reivindicación 1, en donde al menos una clase seleccionada de éteres y alcoholes se usa como el disolvente orgánico.
- 40 12. El método de sacarificación y separación de material fibroso vegetal según la reivindicación 6, en donde después de que se separa el contenido sólido que contiene el sacárido y el agente desecante del contenido líquido que contiene el catalizador ácido de agrupación y el disolvente orgánico en la segunda etapa de separación, el método de sacarificación y separación comprende además una tercera etapa de separación de adición de agua al contenido sólido separado en la segunda etapa de separación, y de separación de una disolución acuosa de sacárido en que el sacárido en el contenido sólido se disuelve en el agua del agente desecante.

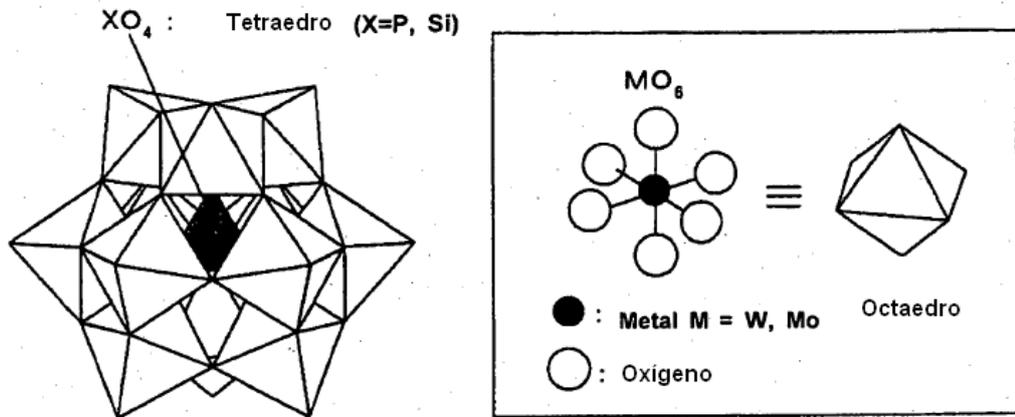


FIG. 2

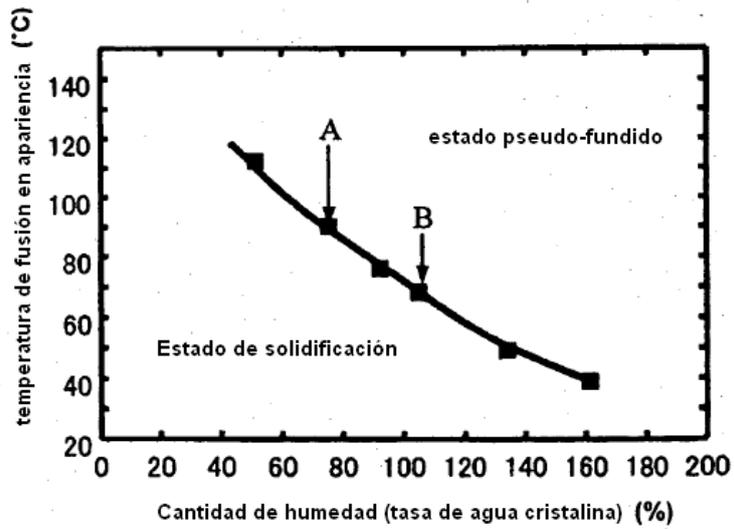


FIG. 3

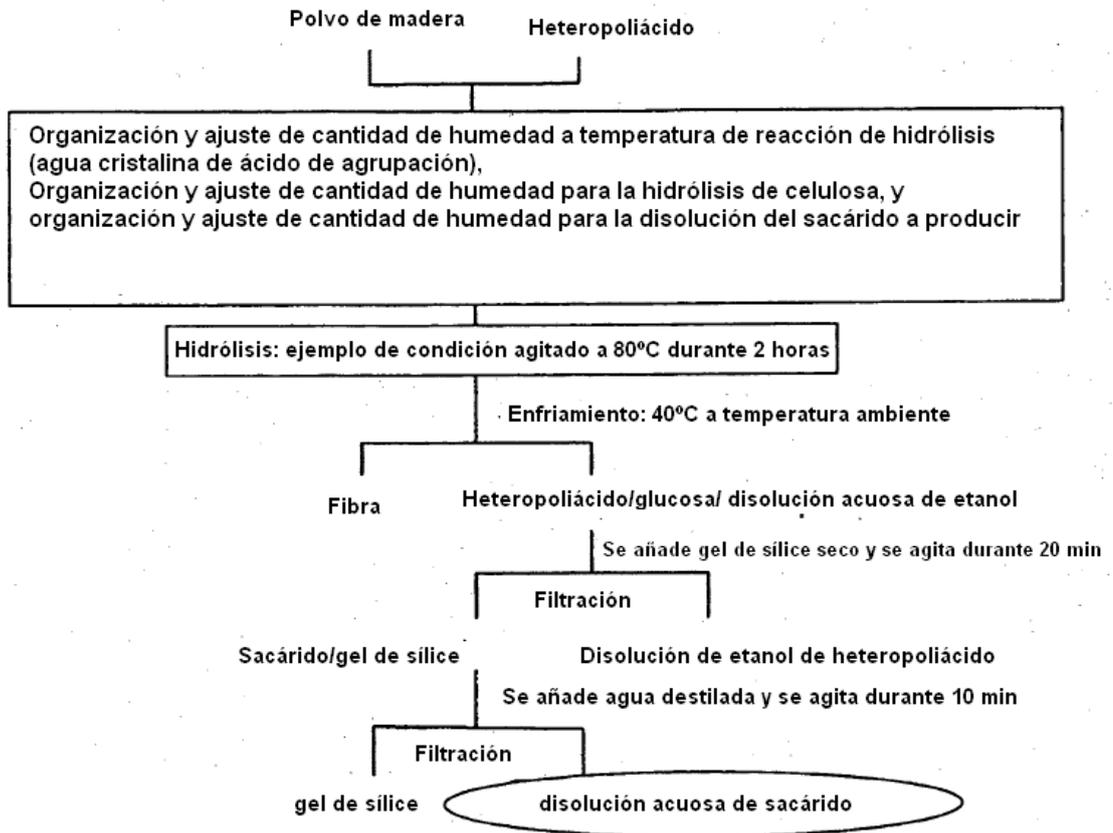


FIG. 4

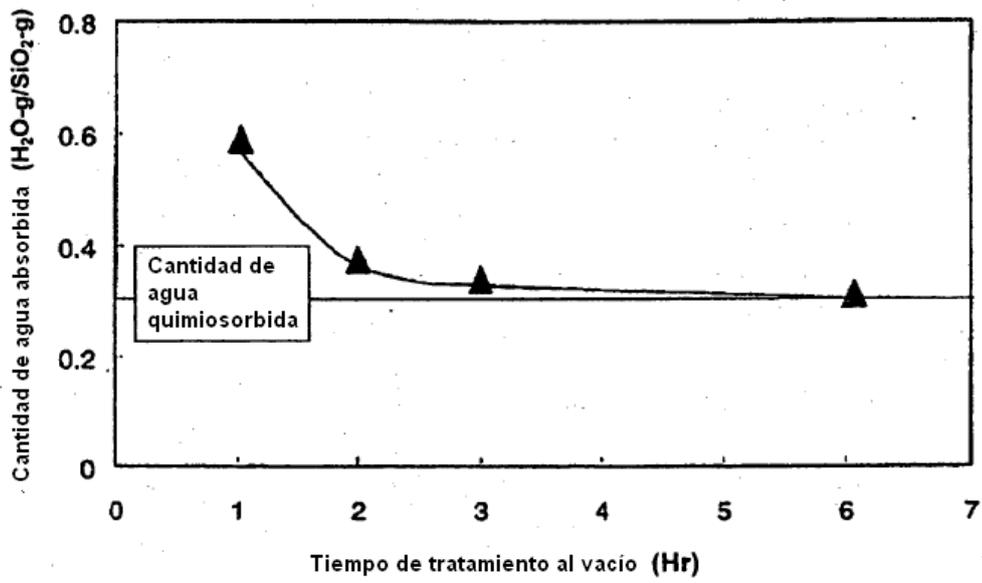


FIG. 5

