

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 519**

51 Int. Cl.:

D21C 1/00 (2006.01)
D21C 1/02 (2006.01)
D21C 1/04 (2006.01)
D21C 3/00 (2006.01)
D21C 3/02 (2006.01)
D21C 7/00 (2006.01)
C12P 7/10 (2006.01)
C12P 19/02 (2006.01)
C08H 8/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2009 E 09829864 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013 EP 2454409**

54 Título: **Procedimiento de separación de lignina a alta temperatura**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.03.2014

73 Titular/es:

BETA RENEWABLES S.P.A. (100.0%)
Strada Ribrocca 11
15057 Tortona (AL), IT

72 Inventor/es:

BONANNI, ANDREA y
CORBELLANI, PAOLO

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 445 519 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 separación de lignina a alta temperatura

5 Antecedentes

La retirada eficaz de lignina es importante en la conversión de celulosa y azúcares de biomasa para dar otros compuestos orgánicos, tales como etanol.

10 La publicación de patente estadounidense 200900381212 A1 enseña la retirada de lignina de líquidos en fábricas de papel mediante el aumento de la temperatura de la disolución hasta por encima de una temperatura crítica en la que la lignina libera el agua. La patente enseña además que cuando la masa de lignina que está calentándose durante el procedimiento de tratamiento alcanza la temperatura crítica para la separación, los sólidos de lignina precipitan a medida que se enfría la masa posteriormente, mientras que el agua liberada se acumula como un sobrenadante.

15 Aunque este procedimiento puede funcionar para líquidos en fábricas de papel, la lignina liberada durante los procedimientos de hidrólisis y fermentación de la conversión de biomasa no puede separarse de esta manera.

20 Sumario

En esta memoria descriptiva se da a conocer un método para la separación de lignina de una mezcla acuosa, que comprende las etapas de a) calentar la mezcla hasta una temperatura superior a una temperatura crítica y b) separar los sólidos de lignina de la mezcla a una temperatura de separación que es igual o superior a la temperatura crítica, en el que tales etapas tienen las características adicionales dadas a conocer en la siguiente reivindicación 1.

25 La separación puede realizarse por medio de centrifugación, filtración, elutriación u otras técnicas aceptables, incluyendo por gravedad.

30 Se da a conocer además que la mezcla puede contener una enzima que puede convertir celulosa en azúcares, que la mezcla puede derivarse de una materia prima de biomasa y/o la etapa de calentamiento de la mezcla viene precedida por una etapa de explosión de vapor realizada sobre la materia prima de biomasa.

35 El momento de la realización de la separación puede ser después de haber hidrolizado al menos parcialmente la biomasa para dar azúcares, después de haber convertido la biomasa al menos parcialmente hidrolizada en un alcohol o después de una etapa de destilación para separar un alcohol de agua.

Se da a conocer además que el pH de la mezcla es superior a 3,5 o incluso 7,0.

40 Se da a conocer además que la temperatura crítica está en el intervalo de 60°C a 98°C, o que la temperatura inferior del intervalo es de 70°C y la temperatura superior es de 97°C.

Descripción detallada

45 La lignina es un producto que sobra después de la generación de productos a partir de materias primas de biomasa. Por ejemplo en la producción de etanol, en primer lugar puede pretratarse la materia prima de biomasa (normalmente con una explosión de vapor), hidrolizarse para dar azúcares (habitualmente en presencia de enzimas) y entonces se fermentan los azúcares para producir etanol. El etanol se retira habitualmente mediante destilación, dejando detrás agua, lignina, levaduras y otras enzimas.

50 La separación de la lignina de la disolución es extremadamente difícil. Se cree que esto es debido a la alta absorbencia de agua por la lignina. El documento US 20090038212 alega que pueden recuperarse sólidos de líquidos con bajo contenido en agua separando en primer lugar el gel de lignina de una mezcla, calentando la lignina hasta una temperatura superior a una temperatura crítica y entonces enfriando la lignina para provocar que los sólidos precipiten sin el agua.

55 Los intentos de utilizar este procedimiento para separar lignina de una mezcla acuosa compuesta por agua, levadura y enzimas para la hidrólisis enzimática de celulosa han fracasado. La lignina no precipita con el enfriamiento, y de hecho, las fases son todavía casi inseparables después de la centrifugación a alta velocidad.

60 Lo que se ha descubierto es que la lignina en una mezcla acuosa formada durante el procedimiento de convertir biomasa en un alcohol puede separarse más eficazmente cuando la temperatura de la mezcla se mantiene a o por encima de una temperatura crítica.

65 La temperatura crítica se refiere a la temperatura de transición vítrea de la lignina de la disolución. Se piensa que una vez que se calienta la lignina por encima de su temperatura de transición vítrea, libera el agua absorbida. La transición vítrea depende en parte del tipo de lignina, el tratamiento térmico anterior (por ejemplo lavado con agua,

explosión de vapor e hidrólisis) y el agua sorbida.

Por tanto, para los propósitos de esta memoria descriptiva, la temperatura crítica es la temperatura más baja a la que los sólidos plásticos de lignina liberan el agua sorbida, que se cree que es aproximadamente la temperatura de transición vítrea de la lignina particular, habiéndose tratado en las condiciones anteriores. Aunque la transición vítrea variará, la temperatura crítica se producirá en un intervalo de temperatura, limitado en el límite inferior a 10°C por debajo del comienzo de la temperatura de transición vítrea de la lignina tratada y a 225°C en el límite superior. El límite superior de 225°C se determina mediante la temperatura considerada la temperatura práctica máxima para el funcionamiento debido a la gran cantidad de agua.

Un intervalo más preferido es del inicio de la temperatura de transición vítrea a 97°C. Observaciones han mostrado que temperaturas superiores más allá de una determinada temperatura no producen una mejor separación. En los experimentos, la separación a 80°C y a 90°C produjeron resultados muy similares. Basándose en lo que se conoce en la actualidad, intervalos aceptables para la temperatura crítica son de 45°C a 97°C, de 60°C a 97°C, de 64°C a 97°C, de 70°C a 97°C, de 74°C a 97°C, de 79°C a 97°C y de 84°C a 97°C.

Sin embargo, si la lignina se ha tratado de otras maneras, se sabe que la transición vítrea puede descender drásticamente.

Aunque teóricamente no hay límite superior al que puede calentarse la mezcla, se prefiere que se caliente la mezcla hasta por encima de la temperatura crítica pero menos de 230°C, más preferiblemente menos de 99°C.

El calentamiento puede realizarse mediante cualquier método que aumente la temperatura de la mezcla hasta las temperaturas requeridas en el tiempo deseado por el especialista.

La separación de los sólidos de lignina de la mezcla puede realizarse mediante cualquier técnica, lo que incluye, pero no se limita a, centrifugación, sedimentación por gravedad, filtración, elutriación,

Debido a que el procedimiento se realiza generalmente después de hidrólisis, la mezcla puede contener al menos una enzima que puede convertir celulosa en azúcares. Se conocen muchas enzimas en la técnica y están bien establecidas técnicas para evaluar si una enzima de este tipo puede convertir celulosa en azúcares.

Puesto que la mezcla se deriva generalmente de una materia prima de biomasa, el calentamiento de la mezcla está habitualmente precedido por una etapa de explosión de vapor realizada sobre la materia prima de biomasa. La explosión de vapor de biomasa, en particular biomasa celulósica, se conoce bien en la técnica.

El punto de separación de lignina puede ocurrir durante muchos puntos durante la conversión de una materia prima de biomasa. Por ejemplo, el calentamiento de la mezcla y la separación pueden realizarse después de haber hidrolizado al menos parcialmente la biomasa para dar azúcares y antes de la fermentación de los azúcares para dar un producto final.

El calentamiento y la separación también pueden producirse después de haber convertido la biomasa al menos parcialmente hidrolizada en un alcohol, también conocido como la etapa de fermentación.

El calentamiento y la separación de la lignina también pueden realizarse como parte de una etapa de destilación para separar un alcohol del agua de la mezcla.

El pH también se considera un parámetro eficaz, por tanto el calentamiento y la separación pueden llevarse a cabo cuando el pH de la mezcla es superior a 7,0, o al menos superior a 3,5.

Parte experimental

Tal como se muestra en los siguientes experimentos, se calentó una mezcla derivada de una materia prima de biomasa mediante lavado, explosión de vapor, hidrolización y fermentación, hasta 80°C y entonces se enfrió, se calentó o se mantuvo para separarse a la temperatura indicada en la tabla I. Se centrifugaron las muestras a 3000 rpm durante el tiempo indicado y a la temperatura indicada.

Parecía haber tres fases en las muestras. La primera fase es la fase líquida que era muy transparente, de color ámbar y diferenciada en todas las muestras separadas a 80°C y 95°C. En la muestra separada a temperatura ambiente, concretamente a 23°C, no se observó ninguna separación de fases evidente, y de hecho las fases parecían ligeramente invertidas con el material de tipo sólido gris encima de una fase líquida ligeramente más oscura. La presencia de las tres fases es la más evidente en la muestra centrifugada a 50°C a 4 y 8 minutos.

La medida en la tabla I es el porcentaje del tubo de ensayo que contenía la fase observada visualmente según se midió con respecto a la altura de la cantidad total de material medida a lo largo de la porción lineal de la pared del tubo de ensayo. La eficacia del procedimiento se considera como la cantidad de líquido sin sólidos que fue de

aproximadamente el 80% para el material separado a 80°C y 95°C.

TABLA I – ALTURA DE LA FRACCIÓN LÍQUIDA DESPUÉS DE LA SEPARACIÓN

TEMP (°C)	2 min., 3000 rpm			4 min., 3000 rpm		
	Líquido	Mezcla	Sólidos	Líquido	Mezcla	Sólidos
20	10,7%	89,3%	0,0%	0,0%	100,0%	0,0%
50	14,1%	73,1%	12,8%	27,3%	57,1%	15,6%
80	78,5%	0,0%	21,5%	76,0%	0,0%	24,0%
90	83,3%	0,0%	16,7%	81,4%	0,0%	18,6%
	6 min., 3000 rpm			8 min., 3000 rpm		
	Líquido	Mezcla	Sólidos	Líquido	Mezcla	Sólidos
20	0,0%	100,0%	0,0%	0,0%	100,0%	0,0%
50	66,7%	24,0%	9,3%	68,5%	19,2%	12,3%
80	83,3%	0,0%	16,7%	77,3%	0,0%	22,7%
90	80,3%	0,0%	19,7%	80,0%	0,0%	20,0%

5

TABLA II – CONTENIDO EN SÓLIDOS DEL LÍQUIDO RETIRADO

tiempo [min.]	T. amb.	50°C	80°C	95°C
2	9,55%	9,65%	7,92%	7,93%
4	9,23%	9,20%	7,92%	7,94%
6	8,65%	8,45%	7,84%	7,99%
8	8,32%	7,81%	7,91%	7,84%

TABLA III – CONTENIDO DE HUMEDAD DE LOS SÓLIDOS

tiempo	T. amb.	50°C	80°C	95°C
2	72,94%	70,14%	68,86%	67,82%
8	72,76%	70,04%	67,72%	64,47%

TABLA IV – PESO DE RECAPTURA % p/p

tiempo [min.]	T. amb.	50°C	80°C	95°C
2	55,74	59,19	62,18	64,23
4	54,78	59,51	65,53	68,60
6	62,36	61,95	61,46	61,64
8	60,48	59,74	59,14	59,88

10

TABLA V – TASA DE RECAPTURA PROMEDIO FRENTE A LA TEMPERATURA

Temp. (°C)	% p/
T. amb.	58,34
50	60,10
80	62,08
95	63,58

Filtración a vacío

15 Además de la centrífuga, se demostró una filtración a vacío satisfactoria.

Se filtraron 100 ml de la disolución a través de un área de filtración de 100 cm² a un vacío de 0,5 bar: en el caso en

ES 2 445 519 T3

el que se filtró la disolución a 25°C, el tiempo de separación fue de 190 segundos y el tiempo de secado fue de 90 segundos. En el caso en el que se filtró la disolución a 55°C, el tiempo de separación fue de 45 segundos y el tiempo de secado fue de 15 segundos.

- 5 Se filtraron 150 ml de la mezcla a través de un área de filtración de 100 cm² a un vacío de 0,5 bar: en el caso en el que se filtró la disolución a 25°C, el tiempo de separación fue de 420 segundos y el tiempo de secado fue de 90 segundos. En el caso en el que se filtró la disolución a 50°C, el tiempo de separación fue de 55 segundos y el tiempo de secado fue de 15 segundos.
- 10 Además, se mejoró la humedad final de la torta mediante el aumento de la temperatura: en el caso a 25°C la humedad de la torta fue del 64,4% en peso; mientras que en el caso a 55°C la humedad de la torta fue del 59,16%.

REIVINDICACIONES

1. Método para la separación de lignina de una mezcla acuosa que tiene un pH superior a 3,5, que comprende las etapas de:
- 5 a) calentar la mezcla hasta una temperatura superior a una temperatura crítica en el intervalo de 45°C a 98°C,
- b) separar los sólidos de lignina de la mezcla a una temperatura de separación que es igual o superior a la temperatura crítica;
- 10 en el que la mezcla se deriva de una materia prima de biomasa y la etapa de calentar la mezcla viene precedida por una etapa de explosión de vapor realizada sobre la materia prima de biomasa.
2. Método según la reivindicación 1, en el que al menos una parte de la separación se realiza mediante una centrífuga.
- 15 3. Método según la reivindicación 1, en el que al menos una parte de la separación se realiza por filtración.
4. Método según la reivindicación 1, en el que al menos una parte de la separación se realiza por gravedad.
- 20 5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la mezcla contiene una enzima que puede convertir celulosa en azúcares.
6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el calentamiento de la mezcla se realiza después de haber hidrolizado al menos parcialmente la biomasa para dar azúcares.
- 25 7. Método según la reivindicación 6, en el que la etapa de calentamiento de la mezcla se realiza después de haber convertido la biomasa al menos parcialmente hidrolizada en un alcohol.
- 30 8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que una parte de la etapa de calentamiento de la mezcla se realiza como parte de una etapa de destilación para separar un alcohol de agua.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el pH de la mezcla es superior a 7,0.
- 35 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la temperatura crítica está en un intervalo que tiene una temperatura superior y una temperatura inferior y la temperatura superior es de 97°C y la temperatura inferior es de 60°C.
- 40 11. Método según la reivindicación 10, en el que la temperatura inferior es de 70°C y la temperatura superior es de 97°C.
12. Método según la reivindicación 10, en el que la temperatura inferior del intervalo es de 74°C.