

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 516 819**

51 Int. Cl.:

D21B 1/02 (2006.01)

D21B 1/12 (2006.01)

D21B 1/36 (2006.01)

D21C 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2011** **E 11773891 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014** **EP 2622127**

54 Título: **Procedimiento mejorado para recuperar azúcares a partir de una corriente de pretratamiento de biomasa lignocelulósica**

30 Prioridad:

29.09.2010 IT TO20100794

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

31.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

OTTONELLO, PIERO;
FERRERO, SIMONE;
TORRE, PAOLO;
CHERCHI, FRANCESCO;
DE FAVERI, DANILO y
ORIANI, LUIS

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 516 819 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 mejorado para recuperar azúcares a partir de una corriente de pretratamiento de biomasa lignocelulósica

Antecedentes

- 5 En el campo de la biomasa la conversión de biomasa lignocelulósica en etanol es una práctica común. Si la biomasa es una biomasa que contiene polisacáridos y es lignocelulósica, a menudo se usa un pretratamiento o una impregnación para garantizar que la estructura del contenido lignocelulósico se vuelve más accesible para las enzimas, y al mismo tiempo las concentraciones de subproductos inhibidores perjudiciales tales como ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural son habitualmente altas y presentan problemas en el procesamiento adicional.
- 10 El documento WO-2009/108773 A2 da a conocer un procedimiento para el tratamiento de biomasa lignocelulósica, que incluye una primera etapa de impregnación, una etapa de extracción de un líquido creado por la primera etapa de impregnación, y una segunda etapa de impregnación de la parte restante de la biomasa, en el que se usa agua como líquido de impregnación en ambas etapas de impregnación.
- 15 El documento WO-98/14270 A1 da a conocer un procedimiento similar, que prevé una segunda etapa de extracción tras la segunda etapa de impregnación, y en el que puede usarse agua como líquido de impregnación sólo en la primera etapa de impregnación.
- El documento US-4152197 A da a conocer un procedimiento de impregnación de múltiples fases, en el que se usan productos químicos como fluido de impregnación y sólo se prevé una etapa de extracción.
- 20 En términos generales cuanto más intenso es el tratamiento, más accesible es el contenido celulósico del material. La intensidad de la explosión de vapor se conoce en la bibliografía como R_o , y es una función del tiempo y la temperatura expresada como

$$R_o = t \times e^{[(T-100)/14,75]}$$

con la temperatura, T , expresada en grados centígrados y el tiempo, t , expresado en unidades comunes. La fórmula también se expresa como $\ln(R_o)$, concretamente

- 25 $\ln(R_o) = \ln(t) + [(T-100)/14,75]$.

Generalmente se considera que un valor de R_o alto está asociado con un número alto de subproductos no deseados que inhiben la hidrólisis y la fermentación de la biomasa, tales como furfural.

Por tanto, existe la necesidad de tener un procedimiento intenso con una R_o global alta que al mismo tiempo produzca un producto con rendimientos bajos de furfural y rendimientos altos de azúcar.

30 Sumario

- En esta memoria descriptiva se da a conocer un procedimiento para la impregnación de biomasa lignocelulósica, que comprende las etapas de: A) introducir una materia prima de biomasa lignocelulósica en una primera zona de impregnación, B) impregnar la materia prima de biomasa lignocelulósica en presencia de un líquido o vapor del líquido durante un primer tiempo y a una primera temperatura que se correlacionan con una primera intensidad de las condiciones de impregnación creando un primer líquido compuesto por al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, glucosa, xilosa y oligómeros solubles de los mismos, C) separar al menos una parte del primer líquido compuesto por el al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, glucosa, xilosa y oligómeros solubles de los mismos de la biomasa de la primera impregnación, D) introducir la biomasa de la primera zona de impregnación en una segunda zona de impregnación en presencia de un líquido durante un segundo tiempo y a una segunda temperatura que se correlacionan con una segunda intensidad de las condiciones de impregnación creando un segundo líquido compuesto por al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, glucosa, xilosa y oligómeros solubles de los mismos siendo la segunda intensidad mayor que la primera intensidad, E) separar al menos una parte del segundo líquido libre compuesto por el al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, glucosa, xilosa y oligómeros solubles de los mismos de la biomasa de la segunda impregnación.

- Se da a conocer además que presenta una tercera etapa de impregnación y lavado introduciendo la biomasa de la segunda zona de impregnación en una tercera zona de impregnación en presencia de un líquido durante un tercer tiempo y a un tercer intervalo de temperatura que se correlacionan con una tercera intensidad de las condiciones de impregnación creando un tercer líquido compuesto por al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, glucosa, xilosa y oligómeros solubles de los mismos siendo la tercera intensidad mayor que la segunda intensidad, separando al menos una parte del tercer líquido compuesto por al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, glucosa, xilosa y oligómeros solubles de los mismos de la biomasa de la tercera impregnación.

Se da a conocer además que la impregnación y el lavado pueden realizarse en recipientes en serie, el mismo recipiente o equipo, y que las zonas de impregnación pueden situarse una encima de otra o una junto a otra. También se da a conocer que el procedimiento puede ser continuo o discontinuo.

Breve descripción de las figuras

5 La figura 1 es un esquema de una primera realización del procedimiento.

La figura 2 es un esquema de una segunda realización del procedimiento.

Descripción detallada

10 En esta descripción se da a conocer el descubrimiento de que cuando el tratamiento de biomasa, en particular biomasa lignocelulósica, se realiza en una serie de etapas de impregnación/hidrólisis la intensidad global resultante puede ser muy alta, lo que es indicativo del tiempo prolongado a temperaturas durante las diversas fases, pero la cantidad de producto recuperado es sustancialmente superior a lo que se esperaba.

El concepto se demuestra en el siguiente ejemplo de funcionamiento, determinándose la intensidad mediante la fórmula:

$$Ro = t \times e^{[(T-100)/14,75]}$$

15 con la temperatura, T, expresada en grados centígrados y el tiempo, t, expresado en unidades comunes, en el caso siguiente minutos.

La fórmula también se expresa como Ln(Ro), concretamente

$$\ln(Ro) = \ln(t) + [(T-100)/14,75].$$

20 Cuando las etapas se realizan en serie, la intensidad total es la suma de la Ro individual para cada etapa de impregnación.

25 El propio procedimiento de impregnación se conoce en la técnica, que consiste en colocar la biomasa lignocelulósica que tiene un contenido en celulosa de al menos el 5% en peso de la materia seca, y preferiblemente al menos el 10% en peso de la materia seca de la biomasa en un reactor o una zona de impregnación, e introducir un vapor, habitualmente vapor de agua y mantener la biomasa a una temperatura durante una cantidad de tiempo fijada. Se añade vapor de agua al reactor de impregnación a una tasa a modo de ejemplo de 0,5 kg de vapor de agua/1 kg de materia prima de biomasa a 10 kg de vapor de agua/1 kg de materia prima de biomasa, dependiendo de la intensidad elegida. En lugar de añadir vapor de agua, puede añadirse agua líquida y calentarse hasta estas condiciones. La zona de impregnación mantiene la biomasa en presencia de vapor de agua y agua durante de aproximadamente 30 minutos a 3 horas o más, de nuevo dependiendo de la intensidad deseada. La temperatura de 30 impregnación puede estar en el intervalo de 100°C a 210°C, o incluso superior, pero con retornos decrecientes. Tras la impregnación, la mezcla de sólidos/líquido/vapor de agua se descarga en un reactor inclinado, normalmente a la misma presión del reactor de impregnación. En este punto se retira el líquido mediante un husillo de descarga y al interior del reactor inclinado. La biomasa sólida se lleva hacia arriba del reactor inclinado con el condensado enfriado o incluso agua añadida que fluye a contracorriente del flujo de sólido y retirando el líquido libre con xilanos y 35 derivados de xilano disueltos.

Ejemplos comparativos CE-A y CE-C (véase la tabla 2)

40 En CE-A, se impregnó una biomasa lignocelulósica a la temperatura indicada durante el tiempo indicado en la tabla 1 (CONDICIONES DE IMPREGNACIÓN). La intensidad calculada para esta etapa era de 20. Esta etapa individual recuperó sólo el 6,94% de los xilanos presentes en la corriente de alimentación. El 87,89% permaneció en los sólidos y se perdió el 5,17%, lo que significa que se convirtieron en una serie de subproductos no deseados.

En CE-C, se impregnó la misma materia prima en las condiciones indicadas en la tabla 1, para una intensidad de 6802, drásticamente más intensas que las condiciones de CE-A. En esta etapa individual, el 65,05% de los xilanos permanecieron en los sólidos y el 18,92% se recuperaron en el líquido, pero se perdieron el 16,03% de los xilanos como subproductos.

45 TABLA 1 – CONDICIONES DE IMPREGNACIÓN

ID	Temperatura (°C) T	tiempo (min) t	Intensidad $Ro = t \times e^{[(T-100)/14,75]}$
A y CE-A	100	20	20
B	140	30	452

C y CE-C	180	30	6802
----------	-----	----	------

TABLA 2 – EJEMPLOS COMPARATIVOS

ID	Intensidad Ro	Xilano en la corriente de sólido (% de xilano de la materia prima en la corriente de sólido)	Xilano en la corriente de líquido (% de xilano de la materia prima en la corriente de líquido)	Xilano perdido (% de xilano de la materia prima que no está en la corriente de sólido o líquido)
CE-A	20	87,89	6,94	5,17
CE-C	6802	65,05	18,92	16,03

En el ejemplo de funcionamiento 2 (véase la tabla 3), se realizó la etapa CE-A, se retiró el líquido, seguido por la etapa CE-C. Tal como puede observarse por los datos, la cantidad de xilano recuperado en la corriente de líquido fue ligeramente menor de lo esperado (la cantidad recuperada a partir de la adición directa de CE-A y CE-C).

- 5 Inesperadamente, la cantidad de xilano perdido como subproductos fue sólo del 11,68% en contraposición al 16,03% perdido en la etapa CE-C individual. Puesto que habitualmente se hacen pasar los sólidos tras la impregnación a una explosión de vapor e hidrólisis enzimática, el xilano restante en el sólido está disponible para recuperación adicional.

- 10 El ejemplo de funcionamiento 2 combinó las condiciones de la etapa de impregnación A, se lavó y se siguió por la etapa de impregnación C.

- 15 En el ejemplo de funcionamiento 3, se añadió una etapa que tenía una intensidad entre A y C, denominada B. Así, el ejemplo de funcionamiento 3, es la biomasa lignocelulósica impregnada en las condiciones A, con la corriente de líquido retirada. Entonces se procesa el sólido restante en la condición B, con el líquido retirado. Entonces se procesa el sólido restante en las condiciones C y se retira el líquido. Tal como puede observarse en la tabla 3 – Ejemplos de funcionamiento, se perdió menos xilano en comparación con la etapa C individual y se solubilizó el 36,97% del xilano en el líquido, permaneciendo el 47,91% en la corriente de sólido.

TABLA 3 – EJEMPLOS DE FUNCIONAMIENTO

ID	Intensidad Ro	Xilano en la corriente de sólido (% de xilano de la materia prima en la corriente de sólido)	Xilano en la corriente de líquido (% de xilano de la materia prima en la corriente de líquido)	Xilano perdido (% de xilano de la materia prima que no está en la corriente de sólido o líquido)
WE-1 A+B	472	76,77	13,25	9,98
WE-2 A+C	6822	66,50	21,82	11,68
WE-3 A+B+C	7273	47,91	36,97	15,12

- 20 Esta evidencia demuestra la eficacia mejorada de realizar las etapas de impregnación y lavado de manera secuencial. Este procedimiento podría realizarse en una serie de recipientes tal como se representa en la figura 1, en los que la intensidad, en o bien temperatura o bien tiempo se aumenta progresivamente de un recipiente a otro.

- 25 Haciendo referencia a la figura 1, las zonas de impregnación A, B y C están orientadas en serie. Se mantienen a sus temperaturas respectivas. En el caso de la zona A, el vapor de agua que entra en la zona de impregnación A está a una temperatura T_1 y presión P_1 , manteniéndose la biomasa en la zona a temperatura T_A y durante un tiempo, t_A . La biomasa se mueve a través de un husillo de descarga, A_d , fluyendo al interior de un reactor inclinado (A_i) retirándose el líquido L_A .

- 30 La biomasa que se ha impregnado una vez, se mueve a la siguiente zona de impregnación, zona B, que se caracteriza de manera similar a la zona A. En el caso de la zona B, el vapor de agua que entra en la zona de impregnación B está a una temperatura T_2 y presión P_2 , manteniéndose la biomasa en la zona a temperatura T_B y durante un tiempo, t_B . La biomasa se mueve a través de un husillo de descarga, B_d , fluyendo al interior de un reactor inclinado (B_i) retirándose el líquido L_B .

La biomasa, ahora impregnada y lavada durante un segundo tiempo, se envía a una tercera zona de impregnación, zona C, que se caracteriza de manera similar a las zonas A y B. En el caso de la zona C, el vapor de agua que entra

en la zona de impregnación C está a una temperatura T_3 y presión P_3 , manteniéndose la biomasa en la zona a temperatura T_C y durante un tiempo, t_C . La biomasa se mueve a través de un husillo de descarga, C_d , fluyendo al interior de un reactor inclinado (C_i) retirándose el líquido L_C .

5 Entonces se mueve la biomasa a un compresor para prepararla para la explosión de vapor. La última zona debe presentar una intensidad superior a la intensidad de al menos una de las zonas anteriores en el procedimiento.

El procedimiento también podría realizarse en un reactor vertical individual compuesto por zonas, tales como las descritas en el documento US 2008/0295981 (véase la figura 1 del documento US 2008/0295981).

10 La adaptación a la columna vertical es fácilmente evidente una vez que el experto en la materia se da cuenta de que son beneficiosos múltiples lavados en temperatura progresiva. La figura 2 de esta memoria descriptiva demuestra las operaciones unitarias de un dispositivo de este tipo. Se alimenta la biomasa en la parte superior del recipiente pasando a la zona A, en la que se trata la biomasa a condiciones de temperatura suaves en presencia de vapor de agua introducido a temperatura T_1 y presión P_1 y se mantiene la biomasa a temperatura T_A durante un periodo de tiempo fijado t_A , que tiene generalmente una baja intensidad. Puede separarse el líquido, L_A , que contiene xilano de la biomasa usando un tamiz de extracción indicado por las líneas diagonales por debajo de la zona A o algún otro dispositivo y se hacen pasar los sólidos a la siguiente zona, zona B.

15 En la zona B se trata la biomasa en presencia de vapor de agua introducido a temperatura T_2 y presión P_2 y se mantiene la biomasa a temperatura T_B durante un periodo de tiempo fijado t_B , y se separa el líquido, L_B , que contiene xilano de la biomasa usando un tamiz de extracción indicado por las líneas diagonales por debajo de la zona B o algún otro dispositivo y se hacen pasar los sólidos a la siguiente zona, zona C.

20 En la zona C se trata la biomasa en presencia de vapor de agua introducido a temperatura T_3 y presión P_3 y se mantiene la biomasa a temperatura T_C durante un periodo de tiempo fijado, t_C , y puede separarse el líquido, L_C , que contiene xilano de la biomasa usando un tamiz de extracción indicado por las líneas diagonales por debajo de la zona C o algún otro dispositivo y se hacen pasar los sólidos a la siguiente zona, o en este caso, la etapa de compresión en la preparación para la explosión de vapor.

25 Se prefiere que se realice el aumento de intensidad con cada impregnación.

Tras completarse las etapas de lavado, pueden recogerse las corrientes de líquido y tratarse adicionalmente. Entonces se recupera la biomasa sólida y habitualmente se hace pasar a una etapa de explosión de vapor, que puede montarse en la parte inferior del reactor vertical.

30 En la realización anterior, el flujo de material es descendente. Sin embargo, el flujo también podría ser ascendente con el dispositivo de extracción de líquido diferente de manera que el líquido, habitualmente agua, se mueve a contracorriente al flujo de la biomasa. Las zonas pueden configurarse horizontales entre sí y por tanto la biomasa se movería lateralmente.

Según una realización adicional de la invención, al menos una de las etapas de lavado tiene una intensidad mayor que o igual a la intensidad de una etapa de lavado anterior en el procedimiento.

35 El procedimiento puede ejecutarse como un procedimiento continuo o un procedimiento discontinuo.

Debe ser evidente a partir de los ejemplos y las realizaciones que esta invención no se limita a las realizaciones puesto que existen muchas variaciones de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la impregnación de biomasa lignocelulósica, que comprende las etapas de

A) introducir una materia prima de biomasa lignocelulósica en una primera zona de impregnación,

B) impregnar la materia prima de biomasa lignocelulósica en presencia de un líquido que es agua o vapor del líquido durante un primer tiempo y a una primera temperatura que se correlacionan con una primera intensidad de las condiciones de impregnación creando un primer líquido compuesto por al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, glucosa, xilosa y oligómeros solubles de los mismos,

C) separar al menos una parte del primer líquido compuesto por el al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, glucosa, xilosa y oligómeros solubles de los mismos de la biomasa de la primera impregnación,

D) introducir la biomasa de la primera zona de impregnación en una segunda zona de impregnación en presencia de un líquido que es agua durante un segundo tiempo y a una segunda temperatura que se correlacionan con una segunda intensidad de las condiciones de impregnación creando un segundo líquido compuesto por al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, glucosa, xilosa y oligómeros solubles de los mismos, siendo la segunda intensidad mayor que la primera intensidad,

E) separar al menos una parte del segundo líquido compuesto por el al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, glucosa, xilosa y oligómeros solubles de los mismos de la biomasa de la segunda impregnación,

en el que dicha intensidad (Ro) se expresa como

$$Ro = t \times e^{[(T-100)/14,75]}$$

con la temperatura, T, expresada en grados centígrados y el tiempo, t, expresado en unidades comunes.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente las etapas de

introducir la biomasa de la segunda zona de impregnación en una tercera zona de impregnación en presencia de un líquido que es agua durante un tercer tiempo y a un tercer intervalo de temperatura que se correlacionan con una tercera intensidad de las condiciones de impregnación creando un tercer líquido compuesto por al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, glucosa, xilosa y oligómeros solubles de los mismos, siendo la tercera intensidad mayor que la segunda intensidad,

separar al menos una parte del tercer líquido compuesto por al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, glucosa, xilosa y oligómeros solubles de los mismos de la biomasa de la tercera impregnación.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la impregnación de cada zona de impregnación se realiza en un recipiente separado.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que las zonas de impregnación están en un recipiente individual y la primera zona de impregnación se ubica por encima de la segunda zona de impregnación.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que las zonas de impregnación están en un recipiente individual y la primera zona de impregnación y la segunda zona de impregnación son horizontales entre sí.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que las zonas de impregnación están en un recipiente individual y la primera zona de impregnación se ubica por debajo de la segunda zona de impregnación.

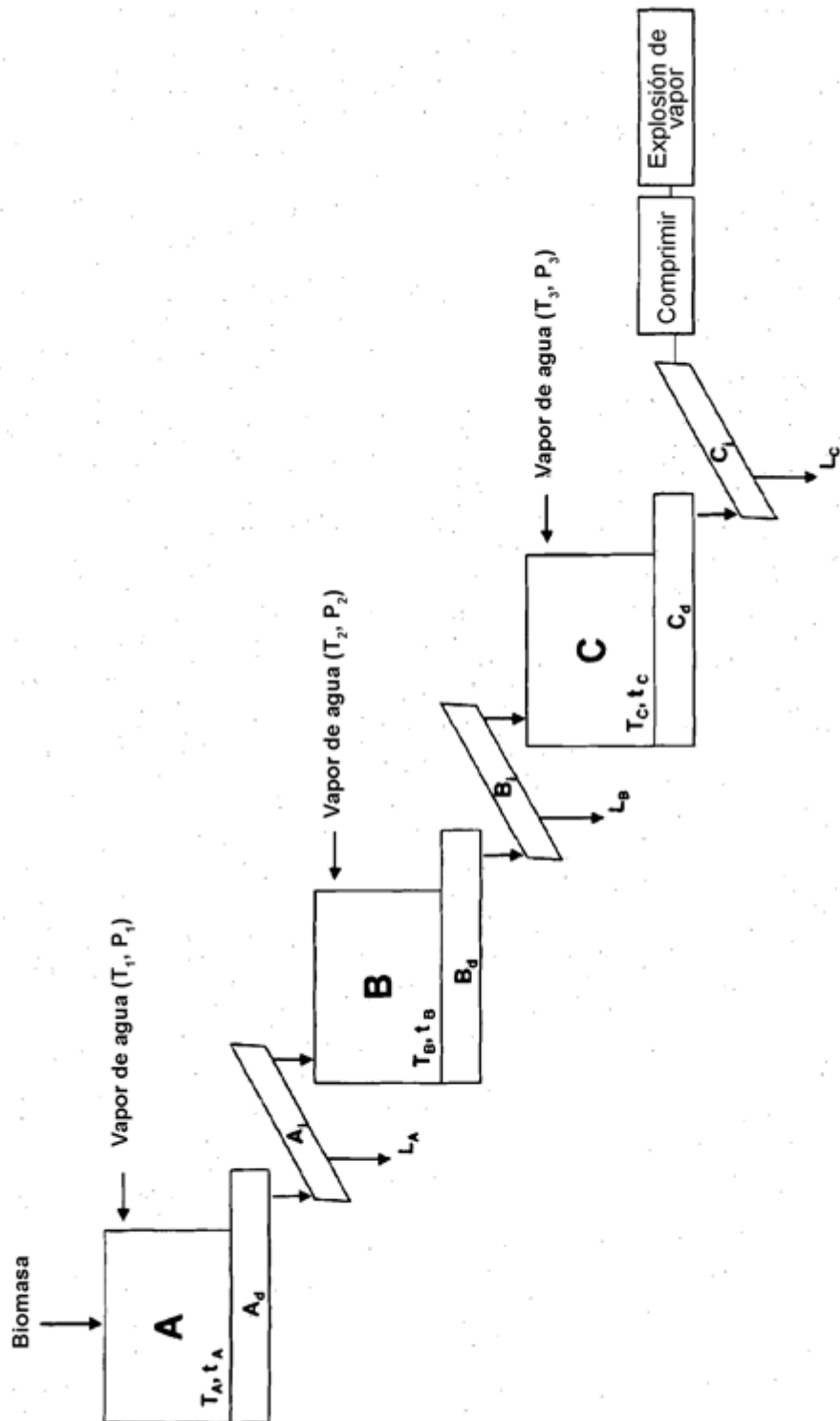


FIGURA 1

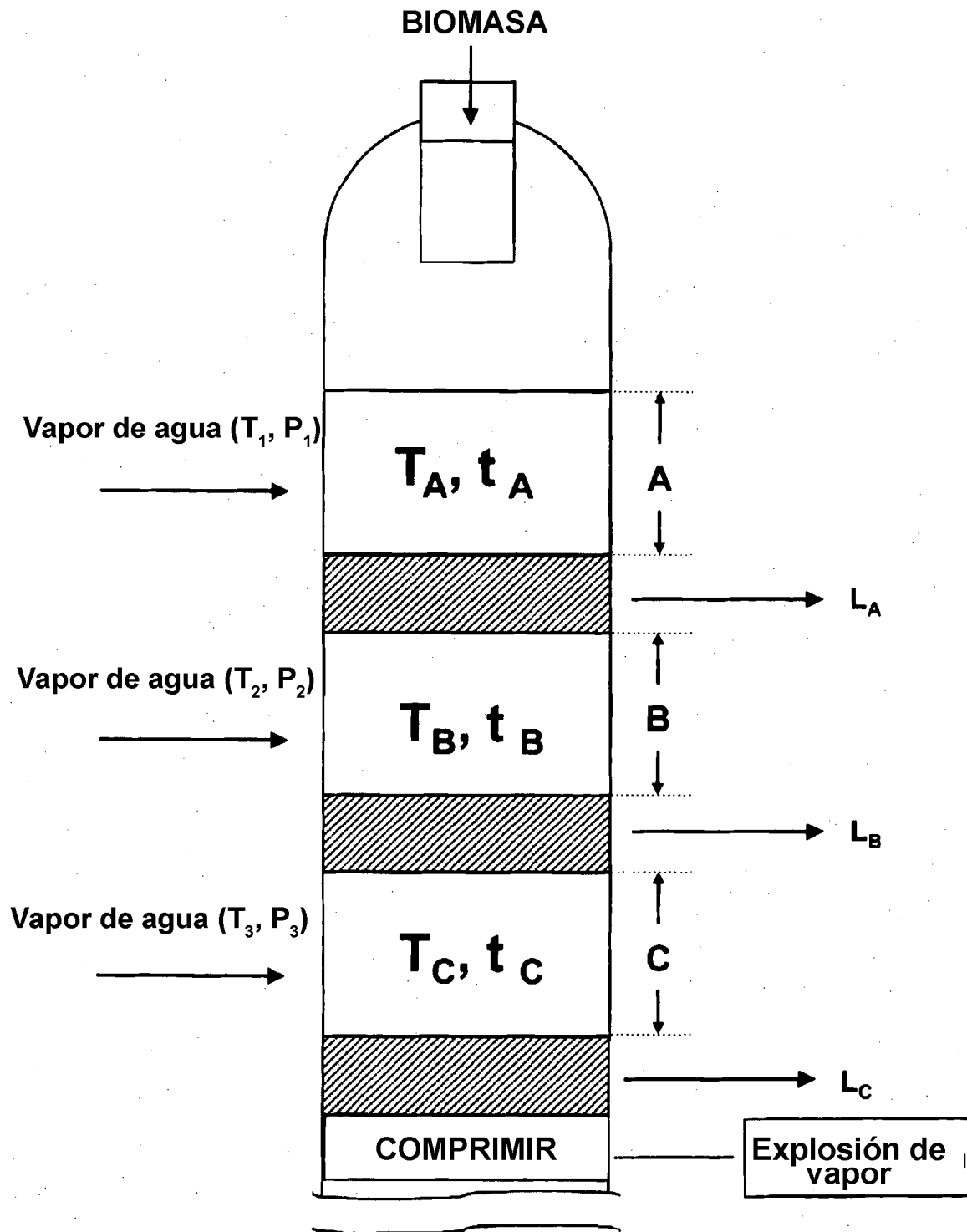


FIGURA 2