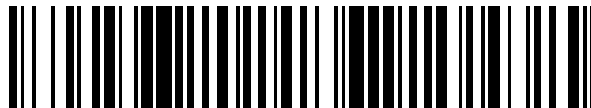


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 519 618**

51 Int. Cl.:

C13K 1/02 (2006.01)

C13K 1/06 (2006.01)

C08H 8/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2011 E 11818994 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2643485**

54 Título: **Procedimiento de despolimerización de la celulosa, catalizada por ácido**

30 Prioridad:

25.11.2010 DE 102010052602

23.02.2011 DE 102011012102

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

07.11.2014

73 Titular/es:

STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
45470 Mülheim an der Ruhr, DE

72 Inventor/es:

SCHÜTH, FERDI;
RINALDI, ROBERTO y
MEINE, NIKLAS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 519 618 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 despolimerización de la celulosa, catalizada por ácido

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de despolimerización de la celulosa, catalizada por ácido, en el que se pone en contacto celulosa con un ácido con aportación de energía mecánica.

10 Actualmente el uso de la biomasa como material base de combustibles y de materiales primarios de química está siendo objeto de amplios estudios. La celulosa, el principal componente de biomasa lignocelulósica, se considera como una posible materia prima. Para obtener productos apropiados y procesables, la celulosa tiene que romperse en pequeñas moléculas.

15 Ya a principios del siglo XX se intentó la conversión de la celulosa en moléculas más pequeñas por molienda mecánica. Se emplearon molinos de bolas para reducir la cristalinidad de la celulosa. Grohn y col. (Journal of Polymer Science 30, 551, 1958) desarrollaron un procedimiento para transformar la celulosa en productos solubles en agua, con un grado de conversión del 90 %, en el que se molía la celulosa en un reactor de acero durante 900 horas.

20 Se publicó otro ensayo para hidrolizar catalíticamente la celulosa en el documento WO 2009/061750, en el que se describe un procedimiento de producción de azúcares solubles a partir de un material celulósico. Se pone en contacto el material celulósico con un ácido sólido y se agitan juntos durante un período de tiempo prolongado, con el fin de obtener un producto de azúcares solubles. Sin embargo, el ácido sólido empleado tiene el inconveniente de que durante el procedimiento casi se consume, de ello resulta que la actividad catalítica disminuye a lo largo de la ejecución del procedimiento y la recuperación del catalizador tampoco es total. La conversión de los materiales
25 celulósicos en sustancias solubles en agua no es completa.

30 Es un cometido de la presente invención el seguir mejorando el procedimiento de despolimerización de la celulosa, catalizada con ácido, con el fin de lograr la conversión lo más completa posible de la celulosa en productos solubles en agua.

Es, pues, objeto de la presente invención un procedimiento de despolimerización de la celulosa, catalizada por ácido, con las características que se definen en la reivindicación principal.

35 Se ha encontrado de modo sorprendente que la conversión catalítica de la celulosa en productos solubles en agua puede lograrse de modo casi completo si la celulosa o el material celulósico se trata mecánicamente en presencia de un ácido fuerte, inorgánico y/u orgánico. Se obtienen oligómeros de celulosa, celobiosa, glucosa y glicerina, sin formación apreciable de otros productos secundarios. La celulosa o el material celulósico no se limita a las celulosas ya purificadas o a celulosas determinadas, sino que incluso productos naturales no tratados, por ejemplo el heno y la madera de coníferas, pueden transformarse en productos solubles en agua con rendimientos del 75 % o del 87 %, la
40 madera de haya o los bagazos de caña de azúcar incluso con rendimientos superiores al 99 %.

45 Cuando en la presente solicitud se emplea el término celulosa, este significa la celulosa pura o materiales celulósicos. Pueden utilizarse no solo los productos naturales, por ejemplo madera, céspedes, sino también celulosas químicamente puras y materiales celulósicos.

50 Para la puesta en práctica del procedimiento de la invención se emplea un ácido inorgánico y/u orgánico. Se obtienen resultados de conversión especialmente buenos cuando el ácido inorgánico tiene un valor pK < 3, con preferencia un valor pK comprendido entre -14 y 2. Los ejemplos de ácidos inorgánicos apropiados son los ácidos minerales, por ejemplo el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fosfotúngstico, ácidos alcanocarboxílicos halogenados, por ejemplo el ácido trifluoroacético, y el ácido nítrico, pero el ácido nítrico es menos preferido.

55 Se obtienen resultados de conversión especialmente buenos cuando el ácido orgánico tiene un valor pK < 3, con preferencia un valor pK comprendido entre -14 y 2. Son ejemplos de ácidos orgánicos apropiados los ácidos bencenosulfónicos y sus derivados, el ácido metanosulfónico, el ácido trifluoroacético y el ácido oxálico.

Puede utilizarse también mezclas de los ácidos recién citados. Son preferidos los ácidos que tienen un valor pK inferior a -2.

60 En el procedimiento de la invención se emplea el ácido inorgánico y/u orgánico en cantidades catalíticamente suficientes. Se emplea el ácido inorgánico y/u orgánico con preferencia en una cantidad de 0,0001 a 6,2 mmoles por g de celulosa.

65 Para la realización del procedimiento de la invención se procede de tal manera que en un primer paso del procedimiento se impregne el material celulósico con una solución del ácido inorgánico y/u orgánico en un disolvente

idóneo. Este procedimiento ha demostrado ser especialmente ventajoso para los ácidos inorgánicos. Para ello se mezcla en primer lugar el ácido con un disolvente idóneo. Como disolventes son apropiados todos los disolventes que no influyen negativamente en la reacción, por ejemplo el agua y los disolventes orgánicos, por ejemplo el éter de dietilo, diclorometano, etanol, metanol, THF, acetona y cualquier otro disolvente polar o no polar, en el que sea soluble el ácido empleado o que permita una buena mezcla de la celulosa y el ácido en una dispersión y que tenga un punto de ebullición de 100°C o inferior. En este posible paso del procedimiento se mezcla la solución o dispersión del ácido inorgánico y/u orgánico con el material celulósicos y eventualmente se dejan en reposo durante algún tiempo. Antes del tratamiento mecánico de la celulosa se elimina de nuevo el disolvente. En especial cuando se emplea como disolvente un disolvente de bajo punto de ebullición, este podrá eliminarse de nuevo de modo simple, ya sea por ligero calentamiento y/o por acción del vacío. El ácido, que normalmente tiene un punto de ebullición más elevado, permanece junto al material celulósico. A continuación puede realizarse el tratamiento mecánico de la celulosa en presencia del ácido inorgánico y/u orgánico. Se ha constatado que el grado de conversión de la celulosa puede incrementarse por impregnación del material celulósico con un ácido inorgánico y/u orgánico en presencia de un disolvente.

El tratamiento mecánico puede realizarse por ejemplo por molienda, extrusión o amasado. Como molinos pueden utilizarse aquellos, que trituran empleando el material a moler con ayuda de elementos de molienda, p. ej. molinos vibratorios, molinos con agitador, molinos con agitador de bolas, molinos de bolas, etc. Son preferidos en especial los molinos de bolas. Como extrusoras pueden utilizarse todas las extrusoras ya conocidas del estado de la técnica.

Tal como se ha informado en la introducción, con el procedimiento de la invención pueden lograrse conversiones casi cualitativas de los materiales celulósicos. Se obtienen oligómeros de celulosa solubles en agua, celubiosa, glucosa y glicerina y se puede evitar en gran medida la formación de productos secundarios.

Si se efectúa el procedimiento de la invención en un molino de bolas, entonces han demostrado ser adecuadas las velocidades de giro de 400 a 1.200 rpm, con preferencia de 800 a 1.000 rpm. El tiempo de reacción, es decir, el tiempo en el que se realiza el tratamiento mecánico, se sitúa normalmente entre 0,01 y 24 horas, siendo suficiente período de tiempo entre 1,5 y 12 horas.

La presente invención se ilustra a continuación con más detalle con los ejemplos que siguen, sin limitar la invención a estos ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se disuelven 0,52 ml de ácido sulfúrico (95 - 97 %, producto comercial de la empresa J. T. Baker, EE. UU.) en 150 ml de éter de dietilo. A continuación se añaden 10 g de α -celulosa y se agita la suspensión con un agitador (IKA, KS 130 control) durante 1 hora con una frecuencia de 350 1/min. A continuación se elimina el disolvente. Se muele 1,00 g de la mezcla seca en un recipiente de acero con bolas de acero (5 bolas de acero; peso de cada bola: 3,95 g) en un aparato pulverizador de tipo Pulverisette P7 de la empresa Fritsch. La velocidad de giro del disco principal es de 800 rpm. Se derivatiza una muestra del sólido obtenido con isocianato de fenilo para el análisis por GPC. Otra muestra se disuelve en agua y se analiza por HPLC.

La despolimerización de la celulosa catalizada con ácido en el molino de bolas después de un período de molienda de 2 horas proporciona la conversión completa de la celulosa en productos solubles en agua, con un grado de polimerización de 3 unidades de glucosa anhidra (AGU). Los productos están formados por un 94 % de oligómeros de celulosa solubles en agua, un 3 % de glicerina, un 1 % de celobiosa y un 2 % de glucosa.

Ejemplo 2

Se disuelven 0,52 ml de ácido sulfúrico (95 - 97 %, producto comercial de la empresa J. T. Baker, EE. UU.) en 150 ml de éter de dietilo. A continuación se añaden 10 g de α -celulosa y se agita la suspensión con un agitador (IKA, KS 130 control) durante 1 hora con una frecuencia de 350 1/min. Después se elimina el disolvente. Se muele 1,00 g de la mezcla seca en un recipiente de acero con bolas de acero (5 bolas de acero; peso de cada bola: 3,95 g) en un aparato pulverizador de tipo Pulverisette P7 de la empresa Fritsch. La velocidad de giro del disco principal es de 800 rpm. Se derivatiza una muestra del sólido obtenido con isocianato de fenilo para el análisis por GPC. Otra muestra se disuelve en agua y se analiza por HPLC.

La despolimerización de la celulosa catalizada con ácido en el molino de bolas después de un período de molienda de 30 minutos proporciona una conversión de la celulosa en un 59 % de productos solubles en agua, con un grado de polimerización de 31 unidades de glucosa anhidra (AGU).

Para determinar la solubilidad en agua se agitan 0,5 g de los productos después de la molienda en un tubo de centrífuga con agua y se centrifugan. Se lava el residuo dos veces y se centrifuga, después se seca a 90°C durante

ES 2 519 618 T3

una noche y se pesa. A partir de este valor se determina que la solubilidad en agua es del 59 %. Además se analizan los productos solubles en agua por HPLC.

Ejemplo 3

5 Se disuelven 0,76 ml de ácido clorhídrico (85 %, producto comercial de la empresa Fluka, EE. UU.) en 150 ml de éter de dietilo. A continuación se añaden 10 g de α -celulosa y se agita la suspensión con un agitador (IKA, KS 130 control) durante 1 hora con una frecuencia de 350 1/min. Después se elimina el disolvente. Se muele 1,00 g de la mezcla seca en un recipiente de acero con bolas de acero (5 bolas de acero; peso de cada bola: 3,95 g) en un pulverizador de tipo Pulverisette P7 de la empresa Fritsch. La velocidad de giro del disco principal es de 800 rpm. Se disuelve una muestra en agua y se analiza por HPLC.

10 La despolimerización de la celulosa catalizada con ácido en el molino de bolas después de un período de molienda de 2 horas proporciona la conversión total de la celulosa en productos solubles en agua.

Ejemplo 4

15 Se disuelven 0,58 ml de ácido ortofosfórico (85 %, producto comercial de la empresa Fluka, EE. UU.) en 150 ml de éter de dietilo. A continuación se añaden 10 g de α -celulosa y se agita la suspensión con un agitador (IKA, KS 130 control) durante 1 hora con una frecuencia de 350 1/min. Después se elimina el disolvente. Se muele 1,00 g de la mezcla seca en un recipiente de acero con bolas de acero (5 bolas de acero; peso de cada bola: 3,95 g) en un aparato pulverizador de tipo Pulverisette P7 de la empresa Fritsch. La velocidad de giro del disco principal es de 800 rpm. Se disuelve una muestra en agua y se analiza por HPLC.

20 La despolimerización de la celulosa catalizada con ácido en el molino de bolas después de un período de molienda de 5 horas proporciona una conversión de la celulosa del 36 % en productos solubles en agua.

25 Para determinar la solubilidad en agua se agitan 0,5 g de los productos después de la molienda en un tubo de centrífuga con agua y se centrifugan. Se lava el residuo varias veces y se centrifuga, después se seca a 90°C durante una noche y se pesa. A partir de este valor se determina que la solubilidad en agua es del 36 %. Además se analizan los productos solubles en agua por HPLC.

Ejemplo 5

30 Se disuelven 0,52 ml de ácido sulfúrico (95 - 97 %, producto comercial de la empresa J. T. Baker, EE. UU.) en 150 ml de éter de dietilo. A continuación se añaden 10 g de bagazos triturados de caña de azúcar y se agita la suspensión con un agitador (IKA, KS 130 control) durante 1 hora con una frecuencia de 350 1/min. Después se elimina el disolvente. Se muele 1,00 g de la mezcla seca en un recipiente de acero con bolas de acero (5 bolas de acero; peso de cada bola: 3,95 g) en un aparato pulverizador de tipo Pulverisette P7 de la empresa Fritsch. La velocidad de giro del disco principal es de 800 rpm. Se analizan los productos solubles en agua por HPLC.

35 La despolimerización catalizada con ácido del bagazo de caña de azúcar en el molino de bolas después de un período de molienda de 2 horas proporciona una conversión casi completa (99,9 %) del bagazo de caña de azúcar en productos solubles en agua.

Ejemplo 6

40 Se disuelven 0,52 ml de ácido sulfúrico (95 - 97 %, producto comercial de la empresa J. T. Baker, EE. UU.) en 150 ml de éter de dietilo. A continuación se añaden 10 g de aserraduras de madera de haya y se agita la suspensión con un agitador (IKA, KS 130 control) durante 1 hora con una frecuencia de 350 1/min. Después se elimina el disolvente. Se muele 1,00 g de la mezcla seca en un recipiente de acero con bolas de acero (5 bolas de acero; peso de cada bola: 3,95 g) en un aparato pulverizador de tipo Pulverisette P7 de la empresa Fritsch. La velocidad de giro del disco principal es de 800 rpm. Se analizan los productos solubles en agua por HPLC.

45 La despolimerización catalizada con ácido de la madera de haya en el molino de bolas después de un período de molienda de 2 horas proporciona una conversión del 99,9 % de las aserraduras de madera de haya en productos solubles en agua.

Ejemplo 7

50 Se disuelven 0,52 ml de ácido sulfúrico (95 - 97 %, producto comercial de la empresa J. T. Baker, EE. UU.) en 150 ml de éter de dietilo. A continuación se añaden 10 g de aserraduras de madera de coníferas y se agita la suspensión con un agitador (IKA, KS 130 control) durante 1 hora con una frecuencia de 350 1/min. Después se elimina el disolvente. Se muele 1,00 g de la mezcla seca en un recipiente de acero con bolas de acero (5 bolas de acero; peso

de cada bola: 3,95 g) en un aparato pulverizador de tipo Pulverisette P7 de la empresa Fritsch. La velocidad de giro del disco principal es de 800 rpm. Se analizan los productos solubles en agua por HPLC.

- 5 La despolimerización catalizada con ácido de la madera de coníferas en el molino de bolas después de un período de molienda de 2 horas proporciona una conversión del 87 % de las aserraduras de la madera de coníferas en productos solubles en agua.

Ejemplo 8

- 10 Se disuelven 0,52 ml de ácido sulfúrico (95 - 97 %, producto comercial de la empresa J. T. Baker, EE. UU.) en 150 ml de éter de dietilo. A continuación se añaden 10 g de heno y se agita la suspensión con un agitador (IKA, KS 130 control) durante 1 hora con una frecuencia de 350 1/min. Después se elimina el disolvente. Se muele 1,00 g de la mezcla seca en un recipiente de acero con bolas de acero (5 bolas de acero; peso de cada bola: 3,95 g) en un aparato pulverizador de tipo Pulverisette P7 de la empresa Fritsch. La velocidad de giro del disco principal es de 800 rpm. Se analizan los productos solubles en agua por HPLC.

La despolimerización catalizada con ácido del heno en el molino de bolas después de un período de molienda de 2 horas proporciona una conversión del 75 % del heno en productos solubles en agua.

- 20 Tabla 1 - Despolimerización de la α -celulosa (1,00 g) con ácidos inorgánicos (0,92 mmoles) en el molino planetario. Antes de la molienda se disuelve el ácido en éter de dietilo, se dispersa la celulosa y se elimina el disolvente.

ensayo	tiempo de molienda a 800 rpm [h]	productos solubles en agua [%]
celulosa impregnada con H ₂ SO ₄ (sin tratamiento mecánico)	0	18
celulosa + H ₂ SO ₄	0,25	38
celulosa + H ₂ SO ₄	0,5	59
celulosa + H ₂ SO ₄	1	84
celulosa + H ₂ SO ₄	1,5	97
celulosa + H ₂ SO ₄	2	100
celulosa impregnada con HCl (sin tratamiento mecánico)	0	11
celulosa + HCl	1	77
celulosa + HCl	2	100
celulosa + H ₃ PO ₄	5	38

- 25 Tabla 2 - Despolimerización de la α -celulosa (1 g, 6,2 mmoles referidos a unidades AGU) con ácido sulfúrico en el molino planetario

tiempo de molienda a 800 rpm [h]	catalizador	n _{catalizador} (mmoles)	DPw	DPn
0,5	H ₂ SO ₄	0,92	31	19
2	H ₂ SO ₄	0,92	3	3

- 30 Tabla 3. Despolimerización de biomasa lignocelulósica (1,00 g) con ácido sulfúrico (0,92 mmoles) en el molino planetario. Antes de la molienda se disuelve el ácido en éter de dietilo, se dispersa la biomasa lignocelulósica y se elimina el disolvente.

biomasa	tiempo de molienda a 800 rpm [h]	productos solubles en agua [%]
bagazo de caña de azúcar	2	99,9
madera de haya	2	99,9
madera de conífera	2	87
heno	2	75

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la despolimerización de la celulosa, catalizada con un ácido, en el que se trata mecánicamente un material celulósico en presencia de cantidades catalíticamente suficiente de un ácido inorgánico y/u orgánico, en el que antes del tratamiento mecánico se trata la celulosa con una mezcla del ácido y un disolvente y se elimina el disolvente antes del tratamiento mecánico, dicho tratamiento mecánico es una molienda, en la que el material a moler se tritura empleando elementos de molienda.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido tiene un valor pK de -14 a 2.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el ácido inorgánico se elige entre el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fosfovolfrámico y cualquiera de sus mezclas.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque el ácido orgánico se elige entre el ácido bencenosulfónico, el ácido p-toluenosulfónico, el ácido nitrobencenosulfónico, el ácido 2,4,6-trimetilbencenosulfónico y los derivados de los anteriores, el ácido metanosulfónico, el ácido maleico, el ácido oxálico, los ácidos alcanocarboxílicos halogenados, por ejemplo el ácido trifluoracético y cualquier mezcla de los mismos.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque el ácido inorgánico y/u orgánico se emplea en una cantidad de 0,0001 a 6,2 mmoles por g de material celulósico.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque el molino se elige entre los molinos vibratorios, los molinos con agitador, los molinos con agitador de bolas y los molinos de bolas.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque como productos de reacción se obtienen oligómeros de celulosa solubles en agua, celobiosa, glucosa y glicerina.