

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 267**

21 Número de solicitud: 201300673

51 Int. Cl.:

C13K 1/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

03.07.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.01.2015

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN
CANARIA (100.0%)**

C/ Juan de Quesada, Nº 30

35001 Las Palmas de Gran Canaria @Jg DUa Uj ES

72 Inventor/es:

GARCÍA ORTEGA, Ana Rosa;

BLANCO MARIGORTA, Ana María y

BENÍTEZ VEGA, Antonio Nizado

54 Título: **Procedimiento de elaboración de glucosa mediante hidrólisis ácido-térmica**

57 Resumen:

La presente invención describe un procedimiento que permite obtener glucosa a partir de la celulosa retenida en el papel reciclado mediante un proceso de degradación ácida de la celulosa, eliminando para ello la lignina y la hemicelulosa contenida en el papel reciclado. Las principales ventajas del procedimiento se refieren a la eliminación de la etapa de pretratamiento de la madera, el producto obtenido no requiere de celulosa virgen, se genera menor cantidad de residuos, no requiere de etapas de eliminación de productos intermedios o generados, entre otras.

ES 2 526 267 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de elaboración de glucosa mediante hidrólisis ácido-térmica

La presente invención describe un procedimiento de elaboración de glucosa a partir de la celulosa contenida en el papel reciclado mediante hidrólisis ácido-térmica.

Antecedentes de la invención

5 En la actualidad, existen muchos procesos de hidrólisis enzimática para obtener glucosa a partir de la celulosa que se encuentra retenida en muchas sustancias - árboles, plantas, residuo agroalimentario, etc. -, obteniéndose la mayor cantidad de este monosacárido de los árboles, lo cual trae consigo duras consecuencias - erosión, pérdida de ecosistemas, etc. - para el medio ambiente, la sociedad y la economía; ya que no hay que olvidar que los
10 árboles también se utiliza para obtener otros productos como son el papel y el mobiliario - un 50 por ciento de la masa arbolea talada se utiliza para elaborar muebles, un 30 por ciento para obtener azúcares y un 20 por ciento para fabricar papel virgen -; los cuales, tras su usos van a parar a vertederos o incineradoras.

Este proceso de hidrólisis enzimática ha supuesto un gran avance, en la industria de
15 obtención de glucosa, ya que ha reducido uno de los grandes problemas generados al trabajar con árboles como es la contaminación – en su mayoría la atmosférica y la del agua – procedente de la eliminación de lignina y productos extractivos de naturaleza no lignocelulósico. Por otro lado, esta técnica conlleva a unas desventajas que hacen que el proceso no sea, hoy en día, practicable a nivel industrial como son:

20 - Altos costes iniciales.

- Necesita de un adecuado ambiente enzimático - dentro de unos rangos de valores de pH y temperatura - para que las enzimas puedan sobrevivir.

- Requiere un tiempo de producción alto para obtener una cantidad pequeña de glucosa - 10 microgramos cada 72 horas - con el fin de transformar esta sustancia en etanol.

25 - Necesita eliminarse continuamente los productos intermedios o generados que perjudiquen a las enzimas o buscar enzimas más resistentes a dichos productos. Hay muchas enzimas que no pueden estar en contacto con las moléculas de glucosa, debido a que estos monosacáridos son nocivos para ellas.

Otras técnicas de producir glucosa a partir de la celulosa de la madera utilizan bacterias
30 portadoras de enzimas y hongos, los cuales no han resuelto ningunos de los inconvenientes detallados anteriormente.

Para solucionar estos problemas, la invención propuesta, consiste en obtener glucosa a partir de la celulosa retenida en el papel que se recoge en los contenedores de recogida selectiva de residuos sólidos mediante un proceso de degradación ácida de la celulosa, eliminando para ello, la lignina y la hemicelulosa del papel; siendo las ventajas que se ven inicialmente a este proceso:

- Menor coste de inversión inicial.
- Se evita la etapa de pretratamiento de la madera – descortezado -, sin la cual no se puede llegar hasta la celulosa.
- Menor cantidad de generación de residuo. El papel posee menos cantidad de lignina que la madera y no posee absolutamente nada de productos extractivos, ya que se han eliminado en las etapas de fabricación de papel virgen.
- No es una etapa crucial, como en la técnica enzimática, eliminar continuamente productos intermedios o generados para que se produzca el proceso.
- Elimina una gran carga de residuos sólidos urbanos de papel en vertederos.
- Se obtiene un producto que no necesita de celulosa virgen, lo cual no ocurre con la elaboración de papel reciclado. Es decir, la materia prima utilizada será íntegramente proveniente de los contenedores residuales, sin ser necesario comprar celulosa obtenida de la madera o de las plantas, por lo que el dinero invertido en materias residuales sería mucho menor que si se comprara materia virgen, la cual estaría a mayor precio.

20 **Sumario de la invención**

La presente invención hace referencia a un procedimiento de elaboración de glucosa mediante hidrólisis ácido-térmica que comprende las etapas de:

- (i) tratar papel reciclado en una trituradora para obtener una pulpa,
- (ii) tratar la pulpa obtenida en la etapa (i) en un reactor centrífugo para obtener una mezcla que comprende al menos lignina, celulosa, hemicelulosa, acetato de plomo, ftalocianato de cobalto y agua,
- (iii) tratar la mezcla obtenida en la etapa (ii) en un equipo de floculación para separar las fibras lignocelulósicas del acetato de plomo y del ftalocianato de cobalto,
- (iv) tratar la mezcla obtenida en la etapa (iii) en un equipo de decantación para eliminar los restos de acetato de plomo y ftalocianato de cobalto,

(v) hacer reaccionar la mezcla obtenida en la etapa (iv) con una disolución de hidróxido de sodio, en un reactor de continuo, para obtener una mezcla, por hidrólisis básica y oxidación del material lignocelulósico, que comprende al menos 1-ol,2-metoxi,4(1,2,3)-propanotriol, benceno, celulosa gama, celulosa beta, celulosa alfa, lignanos, benceno, 2-ol-etanal y agua.

5 (vi) tratar la mezcla obtenida en la etapa (v) en un equipo de filtrado, un reactor y un equipo de decantación para obtener una mezcla que comprende al menos 1-formil, 3-metoxi, 4-ol, benceno, 2-ol, etanal, Aceite de pino, Oxígeno, Nitrógeno, Celulosa beta oxidada, Celulosa gama oxidada, Agua absorbida, Agua capilar, Lignanos, Celulosa beta, Celulosa gama, 1-ol, 2-metoxi, 4 (2,3)-propanodiol, benceno, Hidróxido de sodio, Ácido
10 acético y Acetato de celulosa,

(vii) filtrar la mezcla obtenida en la etapa (vi) y mezclar el precipitado (acetato de celulosa) con etanol

(viii) tratar la mezcla obtenida en la etapa (vii) con celulosa alfa,

(ix) calentar la mezcla obtenida en la etapa (viii) y hacerla reaccionar con una disolución
15 ácida para que se produzca la reacción de hidrólisis ácida junto a la reacción de transformación de acetato de celulosa beta en acetato de etilo y glucosa,

(x) calentar la mezcla obtenida en la etapa (ix) y degradar la celulosa alfa contenida en dicha mezcla mediante un proceso de hidrólisis ácido-térmica,

(xi) filtrar y evaporar la mezcla obtenida en la etapa (x) obteniendo como producto final
20 anhidroglucosa.

También es característica de la invención el que el catalizador empleado en la etapa (x) es ácido clorhídrico.

Descripción detallada de una realización preferida de la invención

Aunque la invención se describe en términos de una realización específica preferida, será
25 fácilmente evidente para los expertos en esta técnica que se pueden hacer diversas modificaciones, redistribuciones y reemplazos. El alcance de la invención está definido por las reivindicaciones adjuntas a la misma.

El proceso de elaboración de glucosa, objeto de la invención, comienza con la llegada de
5.000 Kg de papel reciclado a una tolva. En este equipo, la materia prima se encuentra a
30 19°C y a 101,33 kPa. Desde esta tolva, cae el papel a una trituradora donde tiene lugar la desintegración del material lignocelulósico y la mezcla de éste con el agua, que da lugar a

la aparición de una sustancia denominada pulpa; que se encuentra a 60°C y 170 kPa. Para ello, se introduce en la trituradora 43.497 Kg de agua destilada a 1°C y 114 kPa.

La pulpa formada en el triturador posee un flujo másico de 48.497 Kg/día y una composición en fracción de peso de 1,03% de lignina, 1,75% de celulosa gama, 2,10% de celulosa beta, 3,10% de celulosa alfa, 67,56% de agua absorbida, $4,12 \cdot 10^{-1}$ % de agua coloidal, 23,66% de agua capilar, $1,75 \cdot 10^{-1}$ % de acetato de plomo, $1,34 \cdot 10^{-1}$ % de ftalocianato de cobalto y $1,03 \cdot 10^{-1}$ % de grapas.

Una vez formada la pulpa, esta es bombeada a 220 kPa y 65°C hasta un reactor centrífugo. En este reactor se producirá la separación del material fibroso de las grapas de hierro y la formación del acetato de plomo trihidratado. Los 48.497 kg de pulpa que entra a la temperatura de 65°C y 200 kPa en este separador se dividen en dos corrientes, una menos densa que sale por la cabeza de la centrífuga del reactor y una densa que sale por la base de dicho equipo. La corriente menos densa está constituida por 48.019 Kg de material fibroso que se encuentra a 76,20°C y 108 kPa. Este material fibroso está formado por $9,62 \cdot 10^{-1}$ % de fracción peso de lignina, 1,71% de fracción peso de celulosa gama – hemicelulosa -, 2,08% de fracción peso de celulosa beta, 3,12% de fracción peso de celulosa alfa, $2,00 \cdot 10^{-5}$ % de fracción peso de acetato de plomo, $4,01 \cdot 10^{-3}$ % de fracción peso de acetato de plomo trihidratado, $9,90 \cdot 10^{-2}$ % de fracción peso de ftalocianato de cobalto, 68% de fracción peso de agua de absorción, $4,16 \cdot 10^{-1}$ % de fracción peso de agua coloidal y 24% de fracción peso de agua capilar. En cambio, la corriente más densa posee 478 kilogramos de desperdicios que se encuentra a la temperatura de 76,20°C y 108 kPa. Estos residuos contienen al día 38 Kg de lignina, 29 Kg de celulosa gama, 1,43 Kg de celulosa beta, $4,78 \cdot 10^{-1}$ Kg de celulosa alfa, 148 Kg de agua de absorción, $4,78 \cdot 10^{-1}$ Kg de agua coloidal, 96 Kg de agua capilar, 96 Kg de acetato de plomo trihidratado, $8,40 \cdot 10^{-1}$ Kg de acetato de plomo, 18 Kg de ftalocianato de cobalto y 50 Kg de grapas.

A continuación, se transporta el material menos denso a una etapa unitaria formada por dos equipos de floculación; con el fin de retirar de las fibras lignocelulósicas las tintas – acetato de plomo y ftalocianato de cobalto - que se encuentra presente en él. Para ello, se necesitará en el primer equipo 67 Kg de un detergente, que entra en el equipo a la temperatura de 20°C y 110 kPa, que contiene 57% en fracción peso de aceite de pino y 43% en fracción peso de agua absorbida; y una corriente de 93 Kg de aire, que contiene 22% en fracción peso de oxígeno, 76% en fracción peso de nitrógeno y $7,50 \cdot 10^{-1}$ % en fracción peso de vapor de agua, a 19°C que es impulsada por un compresor al interior del equipo a 130 kPa.

Este proceso de floculación permite obtener dos corrientes a la salida del equipo a la temperatura de 77°C y 120 kPa. Una de las corrientes de salida es de 47.993 kilogramos, que posee una composición de 9,60 *10⁻¹% de peso de lignina, 1,28% en fracción peso de celulosa gama, 1,80% en fracción peso de celulosa beta, 3,12% en fracción peso celulosa alfa, 68% en fracción peso de agua absorbida, 4,15*10⁻¹% en fracción peso de agua coloidal, 24% en fracción peso de agua capilar, 1,40*10⁻⁴% en fracción peso de ftalocianato de cobalto, 1,18*10⁻³% en fracción peso de aceite de pino, 2,97*10⁻⁴% en fracción peso de complejo ftalocianato de cobalto, 2,08*10⁻³% en fracción peso de 1-ol, 2-metoxi, 4(1,2,3)-propanotriol, benceno; 3,00*10⁻⁴% fracción peso 1-formil, 3-metoxi, 4-ol, benceno, 1,24*10⁻⁴% fracción peso 2-ol, etanal, 1,85*10⁻⁸% fracción peso acetato de plomo, 5,74*10⁻⁶% fracción peso acetato de plomo trihidratado, 3,12*10⁻¹% fracción peso celulosa beta oxidada y 4,24*10⁻¹% fracción peso celulosa gama oxidada. La otra corriente de salida posee 187 Kg de desperdicios que está constituida por 2,10*10⁻¹ Kg de 1-formil, 3-metoxi, 4-ol, benceno; 6,89*10⁻² Kg de celulosa gama, 5,06*10⁻² Kg de celulosa beta, 2,23*10⁻² Kg de celulosa alfa, 3,26 Kg de agua de absorción, 1,99*10⁻¹ Kg de agua coloidal, 1,14 Kg de agua capilar, 81 Kg del complejo ftalocianato de cobalto-aceite de pino, 2,30 Kg de ftalocianato de cobalto, 1,35 Kg de aceite de pino, 8,00*10⁻² Kg de 2-ol, etanal, 5,0*10⁻⁶ Kg de 1-ol, 2-metoxi, 4(1,2,3)-propanotriol, benceno; 22 Kg de oxígeno, 70 Kg de nitrógeno, 9,50*10⁻⁵ Kg de acetato de plomo, 1,93 Kg de acetato de plomo trihidratado, 1 Kg de celulosa beta oxidada y 2 Kg de celulosa gama oxidada.

Después del primer contacto del material lignocelulósico con el detergente en la primera etapa de floculación, se produce un segundo contacto de estas sustancias en otro equipo de floculación; para ello se ingresa por la cabeza de dicho equipo la corriente de 47.993 Kg de pulpa y se inyecta por la base 77 Kg de aire a 130 kPa y 19°C. El aire que se comprime posee 18 Kg de oxígeno, 59 Kg de nitrógeno y 4,73 *10⁻¹ Kg de vapor de agua. Una vez que se pone en contacto ambas corrientes, tiene lugar la separación de los materiales que forma la mezcla; dando lugar a una corriente de 47.939 Kg de pulpa y a otra corriente de 90 Kg de desperdicios, que sale ambas a una temperatura de 81°C y 140 kPa. La pulpa que sale de esta última etapa posee 460 Kg de lignina, 456 Kg de celulosa gama, 734 Kg de celulosa beta, 1.499 Kg de celulosa alfa, 32.635 Kg de agua de absorción, 199 Kg de agua coloidal, 11.376 Kg de agua capilar, 1,73 Kg de 1-ol, 2-metoxi, 4(1,2,3)-propanotriol, benceno; 2,89*10⁻¹ Kg de 1-formil, 3-metoxi, 4-ol, benceno, 9,44*10⁻² Kg de 2-ol, etanal, 1,05*10⁻⁵ Kg de ftalocianato de cobalto, 4,96*10⁻³ Kg de aceite de pino, 262 Kg de celulosa

beta oxidada, 315 Kg de celulosa gama oxidada, $7,88 \cdot 10^{-6}$ Kg de acetato de plomo, $4,57 \cdot 10^{-6}$ Kg de acetato de plomo trihidratado y $1,66 \cdot 10^{-5}$ Kg del complejo ftalocianato de cobalto-aceite de pino.

5 La corriente de 47.939 kilogramos de pulpa que sale de la última etapa de floculación se envía hasta un equipo de decantación, en donde se eliminará los restos de tinta que quedan en ella. En este equipo se originan dos corrientes que salen a una temperatura de 81°C y 150 kPa. La corriente del material fibroso sale por la cabeza del equipo con una masa de 45.999 Kg de pulpa, mientras que por la base sale 1.940 Kg de residuos. Esta corriente está formada por una composición en fracción peso de 79% de agua de absorción, 21% de
 10 agua capilar, $1,03 \cdot 10^{-4}$ % de 1-ol,2-metoxi,4(1,2,3)-propanotriol, benceno; $4,64 \cdot 10^{-3}$ % de 1-formil, 3-metoxi, 4-ol, benceno, $5,15 \cdot 10^{-4}$ 2-ol, etanal, $5,40 \cdot 10^{-7}$ % de ftalocianato de cobalto, $5,50 \cdot 10^{-5}$ % de aceite de pino, $8,56 \cdot 10^{-7}$ % del complejo ftalocianato de cobalto-aceite de pino, $4,06 \cdot 10^{-7}$ % de acetato de plomo, $2,36 \cdot 10^{-7}$ % de acetato de plomo trihidratado, $1,55 \cdot 10^{-2}$ % de celulosa beta oxidada y $3,61 \cdot 10^{-2}$ % de celulosa gama oxidada.

15 La pulpa que sale del equipo de decantación es enviada a un reactor continuo de mezcla perfecta, en donde junto con una disolución de 160 Kg de hidróxido de sodio, se transformará mediante un proceso químico la lignina. La disolución de hidróxido de sodio entra al reactor con una composición en fracción peso de 40% en sosa caustica y a una temperatura de 75°C y 135 kPa. Además de estas disoluciones, entran otras mezclas
 20 residuales de las corrientes primarias y secundarias que forman el proceso en global.

Dentro del equipo de reacción ocurren las reacciones de hidrólisis básica y oxidación del material lignocelulósico, la cual da origen a una corriente de salida de 50.133 Kg a 53,64°C y 148 kPa. Esta corriente de salida está formada por una disolución homogénea que contiene una composición en fracción peso de $4,43 \cdot 10^{-1}$ % de 1-ol,2-metoxi,4(1,2,3)-
 25 propanotriol, benceno; $9,58 \cdot 10^{-3}$ % de celulosa gama, $7,70 \cdot 10^{-1}$ % de celulosa beta, 2,99% en celulosa alfa, 68% en agua absorbida, $4,00 \cdot 10^{-1}$ % en agua coloidal, 23% de agua capilar, $2,81 \cdot 10^{-1}$ % de sosa caustica, $9,82 \cdot 10^{-1}$ % en lignanos, 1,22% de celulosa beta oxidada, 1,59% de celulosa gama oxidada, $2,64 \cdot 10^{-1}$ % en 1-formil, 3-metoxi, 4-ol, benceno, $4,58 \cdot 10^{-2}$ % de 2-ol, etanal, $1,27 \cdot 10^{-4}$ % de aceite de pino, $8,00 \cdot 10^{-3}$ % de ácido acético,
 30 $7,75 \cdot 10^{-2}$ % de oxígeno y $2,55 \cdot 10^{-1}$ % de nitrógeno.

La corriente homogénea de 50.133 Kg es bombeada a 58,64°C y 155 kPa a un filtro de torta de tambor giratorio con descarga por medio de guía, con el fin de separar las partículas

sólidas – celulosa alfa - de las disueltas. Por tanto, a la salida del filtro se tiene dos corrientes a 58,82°C y 145 kPa. Las corrientes que salen del filtro están formadas por una disolución de naturaleza homogénea que sale por la base y otra de naturaleza sólida que se impulsa a un recipiente por medio de una guía. La sustancia sólida posee una masa de 5.702 Kg y está formada por 1.499 Kg de celulosa alfa, 2 Kg de agua absorbida, 200 Kg de agua coloidal y 4.000 Kg de agua capilar. Mientras que la disolución posee una masa de 44.431 Kg y una composición en fracción peso de $5,00 \cdot 10^{-1}\%$ en 1-ol, 2-metoxi, 4(1,2,3)-propanotriol, benceno, $1,08 \cdot 10^{-2}\%$ en celulosa gama, $8,68 \cdot 10^{-1}\%$ en celulosa beta, 77% en agua absorbida, 17% en agua capilar, $3,17 \cdot 10^{-1}\%$ en hidróxido de sodio, 1,11% en lignanos, 1,38% en celulosa beta oxidada, 1,80% en celulosa gama oxidada, $2,97 \cdot 10^{-1}\%$ en 1-formil, 3-metoxi, 4-ol, benceno, $5,17 \cdot 10^{-2}\%$ en 2-ol, etanal, $1,43 \cdot 10^{-4}\%$ en aceite de pino, $9,00 \cdot 10^{-3}\%$ en ácido acético, $8,75 \cdot 10^{-2}\%$ en oxígeno y $2,88 \cdot 10^{-1}\%$ en nitrógeno.

La corriente de celulosa alfa que sale del filtro es enviada a un mezclador continuo donde será agitada de forma continua; con el objetivo de evitar la separación de la mezcla entre capas y, por tanto, mantener las fibras de este polímero separadas por el agua absorbida y el agua capilar que está en exceso. Mientras tanto, la disolución que sale de este mismo equipo es impulsada a otro reactor continuo de mezcla perfecta, en el cual se intentará transformar la celulosa beta y la celulosa beta oxidada en acetato de celulosa beta.

En el reactor de producción de acetato de celulosa ingresan, además de la corriente disuelta que sale del filtro, una corriente de ácido acético de 17 Kg a 24°C y 114 kPa y una corriente secundaria de 451 Kg que es enviada desde el equipo de decantación de la línea secundaria de eliminación de tinta. Esta ingresa al reactor a 52,50°C y 116 kPa. La disolución de ácido acético posee una composición en fracción peso de 95% en ácido acético y 5% en agua de absorción; mientras que la corriente secundaria tiene $2,50 \cdot 10^{-3}$ Kg de lignanos, $2,98 \cdot 10^{-1}$ Kg de 1-formil, 3-metoxi, 4-ol, benceno, $9,27 \cdot 10^{-3}$ Kg de 2-ol, etanal, $1,50 \cdot 10^{-4}$ Kg de aceite de pino, $4,10 \cdot 10^{-1}$ Kg de oxígeno, 1 Kg de nitrógeno, 1,10 Kg de celulosa beta oxidada, 2,30 Kg de celulosa gama oxidada, 341 Kg de agua absorbida, 90 Kg de agua capilar, $3,00 \cdot 10^{-3}$ Kg de celulosa beta, $4,96 \cdot 10^{-1}$ Kg de celulosa gama, $4,10 \cdot 10^{-2}$ Kg de 1-ol, 2-metoxi, 4 (1,2,3)-propanotriol, benceno y 14 Kg de hidróxido de sodio. La combinación de estas sustancias en el interior del equipo, permite obtener una única corriente de 44.898 Kg a 62,10°C y 150 kPa, cuya composición en fracción peso es:

- 1-formil, 3-metoxi, 4-ol, benceno: $3,00 \cdot 10^{-1}\%$.

- 2-ol, etanal: $5,12 \cdot 10^{-2}\%$.
 - Aceite de pino: $1,42 \cdot 10^{-4}\%$.
 - Oxígeno: $8,75 \cdot 10^{-2}\%$.
 - Nitrógeno: $2,87 \cdot 10^{-1}\%$.
- 5
- Celulosa beta oxidada: $6,84 \cdot 10^{-2}\%$.
 - Celulosa gama oxidada: 1,79%.
 - Agua absorbida: 77%.
 - Agua capilar: 17%.
 - Lignanos: 1,10%.
- 10
- Celulosa beta: $4,30 \cdot 10^{-2}\%$.
 - Celulosa gama: $1,18 \cdot 10^{-2}\%$.
 - 1-ol, 2-metoxi, 4 (2,3)-propanodiol, benceno: $4,94 \cdot 10^{-1}\%$.
 - Hidróxido de sodio: $3,45 \cdot 10^{-1}\%$.
 - Ácido acético: $4,30 \cdot 10^{-2} \%$.
- 15
- Acetato de celulosa: 2,12%.

Una vez obtenida la corriente que contiene el acetato de celulosa, se envía ésta a un filtro de torta de tambor giratorio con descarga por medio de guía, con el fin de separar de la corriente el material precipitado del disuelto. La materia sólida que sale a $62,21^{\circ}\text{C}$ y 147 kPa de este filtro, posee 945 Kg de acetato de celulosa, $5,00 \cdot 10^{-1}$ Kg de agua absorbida y 1 Kg de agua capilar; mientras que la disolución homogénea que sale de la base, lo hace a la misma temperatura y presión pero con diferente flujo másico, 43.949 Kg. Esta corriente homogénea posee 132 Kg de 1-formil, 3-metoxi, 4-ol, benceno, 23 Kg de 2-ol, etanal, $6,37 \cdot 10^{-2}$ Kg de aceite de pino, 39 Kg de oxígeno, 129 Kg de nitrógeno, 31 Kg de celulosa beta oxidada, 803 Kg de celulosa gama oxidada, 34.403 Kg de agua absorbida, 7.473 Kg de agua capilar, 492 Kg de lignanos, 19 Kg de celulosa beta, 5,30 Kg de celulosa gama, 222 Kg de 1-ol, 2-metoxi, 4(1,2,3)-propanotriol, benceno, 155 Kg de hidróxido de sodio, 19 Kg de ácido acético y 3 Kg de acetato de celulosa beta.

La corriente sólida de acetato de celulosa que sale del filtro anterior es trasladada a un mezclador continuo. En este equipo se pretende, con una corriente principal de etanol que

se encuentra a 77°C y 114 kPa; y con una corriente secundaria de acetato de celulosa beta que se encuentran a 70°C y 170 kPa, obtener mediante el mezclado de los compuestos un reparto homogéneo de las sustancias; a la vez que permitir al etanol encajarse entre los huecos de las fibras del polímero para permitir separar al máximo sus cadenas sin producir la rotura de ellas – en este caso el etanol actuará como el símil del agua que absorbe una esponja -. La corriente de etanol que entra en el mezclador tendrá una composición en fracción peso de 95% en etanol y 5% en agua absorbida; siendo el flujo total de dicha corriente de 9 Kg. Por otro lado, la corriente de acetato de celulosa contiene un flujo másico total de 3,50 Kg al día y una composición de 85% en fracción peso de acetato de celulosa, 14% en fracción peso de agua absorbida y $5,66 \cdot 10^{-1}\%$ en fracción peso de agua capilar. Poseyendo en este caso el producto obtenido una temperatura de 67,93°C y una presión de 166 kPa. La masa de cada componente en dicha corriente es de 951 Kg de acetato de celulosa, 1,45 Kg de agua absorbida, 1,02 Kg de agua capilar, 8,55 Kg de etanol.

Esta última corriente es tratada en el mezclador continuo en donde se encuentra el precipitado de celulosa alfa extraído del filtro de separación de la mezcla del reactor en donde ocurre la hidrólisis básica. Este mezclador posee la misma función que el agitador anterior “permitir mediante el mezclado continuo, la penetración del compuesto etanol por los huecos de la cadenas de celulosa alfa y acetato de celulosa; con el fin de permitir separar dichas fibras sin romperlas, es decir actuar como el agua en una esponja. De este equipo sale una corriente de flujo con una masa de 6.663 Kg y a la temperatura y presión de 71,98°C y 170 kPa, además posee una composición en fracción peso de 14% de acetato de celulosa, $5,17 \cdot 10^{-2}\%$ de agua absorbida, 60% de agua capilar, 3% de agua coloidal, $1,28 \cdot 10^{-1}\%$ de etanol y 22% de celulosa alfa. Esta corriente es bombeada a la presión de 185 kPa y 78°C hasta un intercambiador de calor. En este intercambiador de calor se calienta la mezcla hasta 90°C y 190 kPa. Esta corriente caliente es introducida en un reactor continuo de mezcla perfecta, en donde se hará reaccionar con una disolución ácida que está formada por 6,50 Kg de ácido clorhídrico y 124 Kg de agua, y una corriente de etanol que posee 23.750 Kg de etanol y 1.250 Kg de agua absorbida, con el fin de que se produzca la reacción de hidrólisis ácida junto a la reacción de transformación de acetato de celulosa beta en acetato de etilo; utilizando para ello un catalizador ácido – ácido clorhídrico -. La corriente ácida entra al reactor a la temperatura y presión de 45°C y 142 kPa; mientras que la mezcla alcohólica lo hace a 77°C y 130 kPa.

En el reactor de hidrólisis ácida, entra además una corriente secundaria de 131 Kg a la temperatura de 78°C y 110 kPa. Esta corriente posee una composición en fracción peso de 1,53% de agua absorbida, 76% de etanol, 1,15% de agua coloidal, 11% de agua capilar, 4,95% de ácido clorhídrico y 4,58% de acetato de celulosa beta. Esta disolución, mezclada con las otras corrientes que ingresa en este reactor, proporciona una mezcla a la salida del equipo de 31.924 Kg a 88°C y 175 kPa que posee una composición en fracción peso de:

- Acetato de celulosa beta: $1,50 \cdot 10^{-2}$ %.
- Agua absorbida: 3,47%.
- Agua capilar: 13%.
- 10 - Agua coloidal: $6,31 \cdot 10^{-1}$ %.
- Etanol: 75%.
- Celulosa alfa: $4,70 \cdot 10^{-2}$ %.
- Ácido clorhídrico: $4,07 \cdot 10^{-2}$ %.
- Glucosa: 8,46 %.
- 15 - Acetato de etilo: $2,28 \cdot 10^{-2}$ %.

Esta mezcla es enviada a un intercambiador de calor, con el fin de aumentar la temperatura de la mezcla hasta 90°C. La mezcla del intercambiador sale a la presión de 190 kPa hacia un segundo reactor de hidrólisis ácida térmica. En este reactor continuo de mezcla perfecta se intenta degradar aún más la celulosa alfa que no ha reaccionado en el reactor anterior.

- 20 En este reactor, se origina una corriente de salida de 31.924 Kg a 92°C y 179 kPa. Esta corriente contiene $2,40 \cdot 10^{-2}$ Kg de acetato de celulosa, 1.106 Kg de agua absorbida, 4.016 Kg de agua capilar, 202 Kg de agua coloidal, 23.858 Kg de etanol, $1,50 \cdot 10^{-1}$ Kg de celulosa alfa, 13 Kg de ácido clorhídrico, 2.722 Kg de glucosa y 7,30 Kg de acetato de etilo, que se hace pasar posteriormente por un intercambiador de calor y por un filtro de torta
- 25 tambor giratorio con descarga por medio de guía. Del intercambiador de calor sale la mezcla a una temperatura de 70°C y 170 kPa.

- En el filtro de torta se producen dos corrientes de salida, una sólida de 122 Kg de masa y una disolución homogénea de 31.802 Kg de masa, ambas a la temperatura y presión de 70,44°C y 162 kPa. La corriente sólida está constituida por $2,40 \cdot 10^{-2}$ Kg de acetato de
- 30 celulosa beta, $1,50 \cdot 10^{-1}$ Kg de celulosa alfa, 2 Kg de agua absorbida, 20 Kg de agua

coloidal y 100 Kg de agua capilar. El filtrado que sale del filtro, posee una composición en fracción peso de 3,47 % en agua de absorción, $5,71 \cdot 10^{-1}$ % en aguas coloidales, 12 % en agua capilar, 75 % en etanol, $4,08 \cdot 10^{-2}$ % en ácido clorhídrico, $2,30 \cdot 10^{-2}$ % en acetato de etilo y 8,56 % de glucosa.

- 5 Tras la separación de los productos elaborados en el reactor de hidrólisis ácida, se pasa la disolución homogénea – filtrado - a una unidad formada por tres evaporadores de efecto simple, con el objetivo de purificar y concentrar la glucosa fabricada. En el primer evaporador de la unidad se ingresa el filtrado, el cual será calentado hasta 89°C para evaporar 20.223 Kg de una corriente que posee 13 Kg de ácido clorhídrico, 6,20 Kg de acetato de etilo, 20.000 Kg de etanol, 9 Kg de agua absorbida, 45 Kg de agua coloidal y
10 150 Kg de agua capilar. Asimismo, del evaporador se extrae 11.579 Kg de una disolución que contiene una concentración en fracción peso de 9,45 % de agua absorbida, 1,18 % en agua coloidal, 33% en agua capilar, 33% en etanol, $9,50 \cdot 10^{-3}$ % de acetato de etilo y 24 % en glucosa. Esta última corriente es enviada al segundo evaporador en donde se calienta la
15 mezcla a la temperatura de 99°C.

Del segundo evaporador sale una corriente en fase vapor que tiene 1,095 Kg de agua absorbida, 1.500 Kg de agua capilar, 50 Kg de agua coloidal, 1,10 Kg de acetato de etilo y 3.858 Kg de etanol; y una corriente en fase líquida que contiene 2.266 Kg de agua capilar, 87 Kg de agua coloidal y 2,722 Kg de glucosa. La corriente líquida es enviada a un tercer
20 evaporador en el que será calentada a 120°C, con el fin de concentrar la glucosa en un 96 % fracción peso. En este tercer evaporador se obtendrá una fase vapor de 2.206 Kg de agua capilar y 37 Kg de agua coloidal. La fase líquida que se recoge de este último equipo posee 2.832 Kg, siendo la masa de agua capilar y coloidal de 60 y 50 Kg.

En este proceso de elaboración de glucosa se genera como producto principal la
25 anhidroglucosa, más concretamente, se obtiene una masa de 2.831 Kg de glucosa al día con una concentración en fracción peso de 96% en glucosa y 3,88% en agua. Este valor de la concentración del producto, entra dentro del rango de calidad que establece el Real Decreto 1209/2008 - 95 al 97% de glucosa en fracción peso –.

La anhidroglucosa elaborada se obtiene en estado sólido formando cristales finos, brillantes,
30 de sabor dulce y que no presentan ni color ni olor. El tamaño de los cristales oscila entre $1,00 \cdot 10^{-1}$ mm a $6,00 \cdot 10^{-1}$ mm.

Esta sustancia, teniendo en cuenta el valor de la concentración en fracción peso, posee varias vías comerciales en el mercado; ya que se puede utilizar como materia prima para la elaboración de otros hidratos de carbonos – fructosa, sacarosa, lactosa, xilosa, etc. -, para la fabricación de compuestos alcohólicos – alcohol etílico -, para la obtención de productos farmacéuticos – insulina lenta, jarabe, terapia de rehidratación oral, etc. – para la producción de alimentos dirigidos a deportistas – sirope de glucosa – y en la fabricación de combustibles sustitutos de la gasolina – biometanol y bioetanol -.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de elaboración de glucosa mediante hidrólisis ácido-térmica **que comprende** las etapas de:

- 5 (i) tratar papel reciclado en una trituradora para obtener una pulpa,
- (ii) tratar la pulpa obtenida en la etapa (i) en un reactor centrífugo para obtener una mezcla que comprende al menos lignina, celulosa, hemicelulosa, acetato de plomo, ftalocianato de cobalto y agua,
- (iii) tratar la mezcla obtenida en la etapa (ii) en un equipo de floculación para separar las
10 fibras lignocelulósicas del acetato de plomo y del ftalocianato de cobalto,
- (iv) tratar la mezcla obtenida en la etapa (iii) en un equipo de decantación para eliminar los restos de acetato de plomo y ftalocianato de cobalto,
- (v) hacer reaccionar la mezcla obtenida en la etapa (iv) con una disolución de hidróxido de sodio, en un reactor de continuo, para obtener una mezcla, por hidrólisis básica y oxidación
15 del material lignocelulósico, que comprende al menos 1-ol,2-metoxi,4(1,2,3)-propanotriol, benceno, celulosa gama, celulosa beta, celulosa alfa, lignanos, benceno, 2-ol-etanal y agua.
- (vi) tratar la mezcla obtenida en la etapa (v) en un equipo de filtrado, un reactor y un equipo de decantación para obtener una mezcla que comprende al menos 1-formil, 3-metoxi, 4-ol, benceno, 2-ol, etanal, Aceite de pino, Oxígeno, Nitrógeno, Celulosa beta oxidada, Celulosa
20 gama oxidada, Agua absorbida, Agua capilar, Lignanos, Celulosa beta, Celulosa gama, 1-ol, 2-metoxi, 4 (2,3)-propanodiol, benceno, Hidróxido de sodio, Ácido acético y Acetato de celulosa,
- (vii) filtrar la mezcla obtenida en la etapa (vi) y mezclar el precipitado (acetato de celulosa) con etanol,
- 25 (viii) tratar la mezcla obtenida en la etapa (vii) con celulosa alfa,
- (ix) calentar la mezcla obtenida en la etapa (viii) y hacerla reaccionar con una disolución ácida para que se produzca la reacción de hidrólisis ácida junto a la reacción de transformación de acetato de celulosa beta en acetato de etilo y glucosa,
- (x) calentar la mezcla obtenida en la etapa (ix) y degradar la celulosa alfa contenida en dicha
30 mezcla mediante un proceso de hidrólisis ácido-térmica,

(xi) filtrar y evaporar la mezcla obtenida en la etapa (x) obteniendo como producto final anhidroglucosa.

2.- Procedimiento de elaboración de glucosa mediante hidrólisis ácido-térmica, según reivindicación 1, **caracterizado porque** el catalizador en la etapa (x) es ácido clorhídrico.



②① N.º solicitud: 201300673

②② Fecha de presentación de la solicitud: 03.07.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C13K1/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Base de datos WPI, semana 201236, Thomson Scientific, Londres GB, [recuperado el 04.07.2014] Recuperado de EPOQUE; N° de acceso 2012-D88834 & CN 102382909 A (UYSC) 21.03.2012	1,2
A	Base de datos WPI, semana 197737, Thomson Scientific, Londres GB, [recuperado el 04.07.2014] Recuperado de EPOQUE; N° de acceso 1977-65641Y & JP S5291816 A (YAMA_I) 02.08.1977	1,2
A	GB 2016014 A (PURDUE RESEARCH FOUNDATION) 19.09.1979, todo el documento.	1,2
A	ES 2404882 T3 (HELI INOVATIO HANDELSBOLAG) 29.05.2013, todo el documento.	1,2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
07.07.2014

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C13K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.07.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1,2	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1,2	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Base de datos WPI, semana 201236, Thomson Scientific, Londres GB, [recuperado el 04.07.2014] Recuperado de EPOQUE; N° de acceso 2012-D88834 & CN 102382909 A (UYSC)	21.03.2012
D02	Base de datos WPI, semana 197737, Thomson Scientific, Londres GB, [recuperado el 04.07.2014] Recuperado de EPOQUE; N° de acceso 1977-65641Y & JP S5291816 A (YAMA_I)	02.08.1977
D03	GB 2016014 A (PURDUE RESEARCH FOUNDATION)	19.09.1979
D04	ES 2404882T T3 (HELI INOVATIO HANDELSBOLAG)	29.05.2013

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de glucosa a partir de papel reciclado que comprende las etapas de:

formación de pulpa a partir del papel reciclado y destintado del mismo mediante floculación y decantación, a continuación reacción con hidróxido sódico, filtrado, decantación, segundo filtrado y mezclado del precipitado con etanol y con celulosa alfa. Por último, se calienta la mezcla obtenida y se la hace reaccionar aumentando la temperatura con una disolución ácida obteniéndose después del filtrado y evaporación anhidroglucosa.

El documento D1 divulga un procedimiento para la sacarificación de residuos papeleros provenientes de oficinas a los que en primer lugar se les somete a un pretratamiento para triturarlos y formar pulpa mediante la adición de hidróxido sódico, peróxido de hidrógeno y silicato de sodio, posteriormente se lleva a cabo una etapa para la eliminación de la tinta y por último se lleva a cabo una hidrólisis ácida mediante la adición de una solución de un ácido inorgánico como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico a una temperatura de entre 50 y 100 °C.

El documento D2 divulga un procedimiento para la obtención de glucosa cristalina a partir de residuos de papel mediante una primera etapa de eliminación de tinta y colorantes por medios físicos sin especificar y una segunda etapa en la que se lleva a cabo una hidrólisis con ácido sulfúrico.

El documento D3 divulga un procedimiento para la obtención de glucosa a partir de celulosa mediante una hidrólisis con ácido sulfúrico a una temperatura de entre 100 y 200°C. En este procedimiento la celulosa recibe un pretratamiento antes de la hidrólisis con una solución acuosa de cloruro férrico, ácido tartárico, hidróxido sódico y sulfito sódico.

El documento D4 divulga un procedimiento para la hidrólisis de celulosa que comprende un pretratamiento de la celulosa con hidróxido sódico y una posterior hidrólisis ácida.

Sin embargo, ninguno de los documentos citados, tomados solos o en combinación, divulga un procedimiento para la obtención de glucosa a partir de papel con la combinación de procedimientos físicos y químicos tales como los que se recogen en las reivindicaciones 1 y 2 de la presente solicitud y por tanto, dichas reivindicaciones son nuevas y tienen actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP).