

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 418**

51 Int. Cl.:

C13K 1/02 (2006.01)

C07C 31/08 (2006.01)

C08B 1/00 (2006.01)

C08F 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2008 E 08774266 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015 EP 2285990**

54 Título: **Procedimiento para la conversión de celulosa en sales fundidas hidratadas**

30 Prioridad:

09.10.2007 US 929373 P

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

05.08.2015

73 Titular/es:

**BIOECON INTERNATIONAL HOLDING N.V.
(50.0%)**

W.F.G. (Jombi) Mensing 14

Curaçao, AN y

**PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS
(50.0%)**

72 Inventor/es:

O'CONNOR, PAUL;

MOULIJN, JACOB. A.;

MAKKEE, MICHEL;

DAAMEN, SJOERD y

MENEGASSI DE ALMEIDA, RAFAEL

74 Agente/Representante:

MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María

ES 2 542 418 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 para la conversión de celulosa en sales fundidas hidratadas

5 **Antecedentes de la invención**

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para convertir celulosa en sales fundidas hidratadas.

10

2. Descripción de la técnica relacionada

La patente estadounidense 1.943.176 concedida a Graenacher da a conocer un procedimiento para disolver celulosa en N-etilpiridinio en presencia de bases que contienen nitrógeno.

15

Zhu *et al.*, Green Chem., 2006, 8, 325-327 dan a conocer la disolución de celulosa en varios líquidos iónicos, en particular cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIMCl) y cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio (AMIMCl). El calentamiento por microondas acelera el procedimiento de disolución. Puede regenerarse celulosa a partir del líquido iónico mediante adición de agua, etanol o acetona. Los autores sugieren el uso de líquidos iónicos para el fraccionamiento de materiales lignocelulósicos y la preparación de materiales compuestos y derivados de celulosa.

20

Swalotski *et al.* notifican el uso de líquidos iónicos, tales como BMIMCl, para la preparación de fibras de celulosa. Véase la patente US 6.824.599 B2.

25

La patente estadounidense 4.999.149 concedida a Chen da a conocer un procedimiento para fibra de celulosa de alta resistencia. Se disuelve celulosa de calidad para disolución (es decir, celulosa que está sustancialmente libre de lignina) en $ZnCl_2$ a temperatura elevada. Se extruye la mezcla de celulosa/cloruro de cinc en un medio de coagulación.

30

Los procedimientos de la técnica anterior usan materiales caros para los líquidos iónicos. Además, los procedimientos dados a conocer sólo convierten la celulosa de una forma de celulosa en otra forma de celulosa.

La presente invención proporciona un procedimiento para disolver celulosa de baja calidad en líquidos iónicos económicos. La presente invención proporciona además un procedimiento para purificar celulosa, y un método para convertir celulosa, en particular en fibras de celulosa.

35

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un esquema de reacción para la conversión de celulosa.

40

La figura 2 muestra un diagrama esquemático de una configuración de reactores para su uso en el procedimiento de la presente invención.

Descripción de realizaciones ilustrativas

45

Lo siguiente es una descripción de determinadas realizaciones de la invención, facilitadas únicamente a modo de ejemplo.

Un aspecto importante del procedimiento de la presente invención es el descubrimiento de que la celulosa puede disolverse fácilmente en sales fundidas hidratadas, que forman una clase económica de líquidos iónicos. Las sales fundidas adecuadas incluyen cualquier sal con un punto de fusión inferior a 200°C, en particular hidratos de sales inorgánicas, prefiriéndose los hidratos de $ZnCl_2$, siendo $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$ el más preferido. Un aspecto importante de la invención es que no se necesita que la celulosa que va a disolverse sea pura. Puede contener cantidades significativas de lignina y/o hemicelulosa. Por consiguiente, pueden usarse fuentes económicas de celulosa.

55

Otro aspecto importante del procedimiento de la presente invención es el descubrimiento de que celulosa disuelta en una sal fundida hidratada puede convertirse en glucosa simplemente calentando la disolución. Preferiblemente, la disolución se calienta hasta una temperatura de al menos 80°C, preferiblemente hasta temperaturas de entre 100°C y 150°C. La glucosa que se forma se disuelve en la sal fundida hidratada.

60

Cuando se enfría la disolución, la glucosa disuelta se convierte de nuevo en celulosa. Esta propiedad puede usarse para modificar o regenerar celulosa, tal como se ha descrito en la técnica anterior. Sin embargo, un aspecto importante de la presente invención es que la glucosa que se forma se separa de la sal fundida hidratada. En un aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para convertir celulosa en glucosa, que puede usarse tal cual, por ejemplo, en la industria alimentaria, o hacerse reaccionar adicionalmente para obtener compuestos químicos deseables. Un aspecto importante de la invención es la conversión adicional de glucosa en compuestos

65

químicos que no son solubles en el líquido iónico, lo que permite su fácil retirada de la mezcla de reacción.

La figura 1 muestra un resumen de rutas de reacción disponibles para la conversión de glucosa en otros compuestos químicos valiosos. Por ejemplo, puede usarse glucosa como material de partida para la preparación de alcano C_{12} , que es útil como combustible para motores de combustión interna, en particular motores diésel, y como combustible para calefacción. O puede usarse glucosa para formar mezclas de alcanos C_9/C_{15} .

Una manera de retirar la glucosa de la sal fundida hidratada es adsorbiendo la glucosa sobre un adsorbente adecuado. Los ejemplos de adsorbentes adecuados incluyen Sephadex.

Otra manera de retirar la glucosa de la sal fundida hidratada es lavando la disolución con un disolvente adecuado. El disolvente debe ser inmiscible con la sal fundida hidratada, y ser un buen disolvente para la glucosa. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen dióxido de carbono supercrítico.

Las diversas etapas de reacción mostradas en la figura 1 pueden llevarse a cabo en el medio líquido iónico. Para aclaración, el término "HMF" representa hidroximetil-furfural; el término HMTHF representa hidroximetiltetrahidrofurano. Los diversos productos finales, tales como alcano C_{12} y mezcla de alcanos C_9/C_{12} , son insolubles en el líquido iónico. Estos productos de reacción pueden retirarse de la mezcla de reacción mediante técnicas convencionales bien conocidas, tales como separación de fases y centrifugación. Por tanto, en un aspecto la invención se refiere a un procedimiento que comprende las etapas de:

a) disolver celulosa en un líquido iónico, concretamente una sal fundida hidratada;

b) convertir la celulosa disuelta en glucosa;

c) convertir la glucosa en un producto de reacción que es insoluble en el líquido iónico.

En una realización preferida, el producto de reacción comprende alcanos, en particular alcanos C_9 , C_{12} y/o C_{15} .

La disolución de celulosa en el líquido iónico y la conversión de celulosa en glucosa se potencian mediante la adición de un ácido a la mezcla de celulosa/líquido iónico. Los ejemplos de ácidos adecuados incluyen ácidos minerales, en particular HCl.

La etapa c) puede comprender reacciones seleccionadas del grupo que consiste en deshidratación, hidrogenación, reacciones aldólicas, deshidrogenación, oxidación, alquilación, reacción de Guerbet y combinaciones de las mismas.

El término "hidrogenación" tal como se usa en el presente documento se refiere a hidrogenación suave, por ejemplo llevada a cabo mediante la puesta en contacto de los reactantes con hidrógeno en presencia de un catalizador metálico. Un catalizador metálico adecuado es níquel Raney. Otro catalizador adecuado es Ru/C.

Las reacciones aldólicas se llevan a cabo generalmente en presencia de una base como catalizador. Las bases adecuadas incluyen hidróxidos, en particular hidróxidos de metales alcalinos.

La deshidratación está catalizada por ácidos de Bronstedt, en particular ácidos inorgánicos, tales como HCl.

La alquilación está catalizada por ácidos de Lewis o de Bronstedt.

La figura 2 muestra un ejemplo de una secuencia de reactores adecuada para un procedimiento de la presente invención. En el primer reactor, se mezcla una biomasa (ligno)celulósica con una sal fundida. Opcionalmente, se añade un ácido tal como HCl para acelerar la conversión de celulosa en glucosa. Una temperatura de reacción adecuada está en el intervalo de 60 a 120°C. Opcionalmente, puede añadirse hidrógeno al primer reactor, así como catalizador de níquel Raney, para comenzar la hidrogenación de glucosa para dar polioles.

El segundo reactor está dedicado a la hidrogenación de glucosa para dar polioles, usando gas hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación, tal como níquel Raney.

En el tercer reactor tiene lugar una reacción de Guerbet. En esta reacción, se convierte el alcohol C_6 (por ejemplo, sorbitol) resultante de la hidrogenación de glucosa en un aldehído C_{12} . En una segunda etapa, se reduce el aldehído C_{12} para dar el alcohol C_{12} correspondiente.

Finalmente, en el cuarto reactor, se convierte el C_{12} en alcano C_{12} . El alcano C_{12} , al ser insoluble en la sal fundida, se separa de la sal fundida. La sal fundida, que contiene el catalizador de hidrogenación, se recircula desde el cuarto reactor hasta el primer reactor.

Tal como se muestra en la figura 2, parte del producto de poliol producido en el segundo reactor puede desviarse para producir hidrógeno. La producción de hidrógeno puede lograrse sometiendo el poliol (por ejemplo, sorbitol) a

una reacción de reformado en presencia de un catalizador adecuado. Ni/Sn es un ejemplo de un catalizador adecuado.

5 La lignina no es soluble en el medio de sal fundida. Debido a su densidad relativamente baja, flota hacia la superficie del primer reactor, en la que puede retirarse mediante desespumación. Una manera alternativa de procesamiento es usar separación sólido/líquido convencional tal como filtración.

Otro aspecto de la invención es la disolución selectiva de celulosa en presencia de lignina y/o hemicelulosa.

10 La celulosa es el polímero más abundante de la naturaleza. Las fuentes importantes de celulosa incluyen paja, hierbas, bagazo, madera y formas de material de biomasa similares que contienen celulosa. De manera casi invariable, la celulosa está presente en estos materiales de biomasa junto con hemicelulosa y/o lignina. Existen procedimientos para separar celulosa de hemicelulosa y lignina. Estos procedimientos tienden a ser caros, y en muchos casos implican el uso de productos químicos corrosivos o contaminantes.

15 El algodón es un ejemplo de una fuente natural de celulosa casi pura. Como consecuencia, el algodón es un material valioso y económicamente poco atractivo como materia prima para procedimientos a base de celulosa. Las algas contienen celulosa y poca o ninguna cantidad de lignina. Sin embargo, el contenido en celulosa de algas es generalmente moderado. Como resultado, las algas no son una fuente principal de celulosa para procedimientos a base de celulosa.

20 La celulosa puede licuarse selectivamente en presencia de lignina. La celulosa licuada puede separarse posteriormente de la lignina sin disolver.

25 En una primera etapa, el presente procedimiento comprende proporcionar una fuente de lignocelulosa. Tal como se comentó anteriormente en el presente documento, la naturaleza proporciona numerosas fuentes de material lignocelulósico. Por motivos de conveniencia en el presente documento se hará referencia a la madera como material de biomasa lignocelulósico, pero se entenderá que puede usarse cualquier fuente adecuada de material de biomasa lignocelulósico.

30 El serrín es un material de partida atractivo para el procedimiento de la presente invención, debido a su pequeño tamaño de partícula. Si se dispone de madera en forma de partículas más grandes, tales como virutas de madera, es deseable reducir su tamaño de partícula. Cualquier método disponible para la reducción del tamaño de partícula es adecuado para el fin de la presente invención. Los métodos particularmente adecuados incluyen moler, picar y triturar.

35 Las partículas de material lignocelulósico se mezclan con un líquido iónico. Los líquidos iónicos para su uso en el presente procedimiento son sales fundidas hidratadas, en particular hidratos de sales inorgánicas. Se prefieren particularmente los hidratos de cloruro de cinc, tal como $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$. La invención se ilustrará en el presente documento con referencia a cloruro de cinc, pero se entenderá que pueden usarse otros líquidos iónicos en su lugar.

40 Con el fin de disolver el componente de celulosa del material lignocelulósico, es necesario calentar la mezcla de madera/cloruro de cinc hasta una temperatura en el intervalo de desde 40 hasta 200°C. Puede añadirse un ácido con el fin de aumentar la solubilidad del componente de celulosa. Se prefieren ácidos minerales fuertes para su uso en el presente documento, prefiriéndose particularmente HCl por motivos de coste, compatibilidad y facilidad de eliminación.

45 En general, las fuentes de material lignocelulósico comprenden cantidades significativas de agua. Incluso la madera "seca" contiene el 5% en peso de agua o más. El agua se libera a medida que se disuelve la celulosa, y pasa a ser parte de la mezcla. Además, la disolución de celulosa en el líquido iónico implica la destrucción de enlaces de hidrógeno entre cadenas de polímero de celulosa mediante extracción moléculas de agua. En otras palabras, el propio procedimiento de disolución produce agua.

50 Con el fin de que el líquido iónico conserve su fuerza como disolvente puede ser necesario eliminar agua de la mezcla. Por este motivo, puede ser deseable trabajar a una temperatura superior a 100°C, de modo que se elimine fácilmente el agua mediante evaporación.

55 Se ha encontrado que temperaturas superiores y la presencia de ácido fomentan la conversión de celulosa disuelta en glucosa. Por tanto, puede ser deseable trabajar a una temperatura de más de 80°C, preferiblemente más de 100°C, en presencia de un ácido. La cantidad de ácido puede ser relativamente pequeña, normalmente inferior al 1% en peso, generalmente en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 0,8% en peso.

60 Con el fin de eliminar agua mientras se trabaja a temperaturas inferiores a 100°C, puede ser deseable trabajar a presión reducida. En general, la presión óptima está próxima a la presión de vapor saturado del agua a la temperatura de funcionamiento. Esto permite que el agua se evapore fácilmente, sin provocar una ebullición violenta de la mezcla. A modo de ejemplo, la presión de vapor de agua saturado a 65°C es de 0,25 bar. Es deseable realizar

la etapa de disolución a una presión reducida de 0,25 bar si la temperatura de disolución seleccionada es de 65°C.

5 La lignina, que es el otro componente principal del material de biomasa lignocelulósico, no se disuelve en el líquido iónico en las condiciones definidas anteriormente. Tras disolver completamente la celulosa, la lignina restante puede retirarse mediante cualquier técnica conocida para separar partículas sólidas de un líquido. Los ejemplos de técnicas adecuadas incluyen filtración, sedimentación, centrifugación y similares. Debe tenerse cuidado de que la temperatura de la mezcla se mantenga durante la etapa de retirada de lignina, para evitar la precipitación de celulosa anteriormente disuelta (si se dejara disminuir la temperatura).

10 La lignina recuperada a partir de esta etapa de separación es una materia prima valiosa para la producción de productos químicos especializados.

15 Al ser menos estable que la celulosa, la hemicelulosa se disuelve mucho más rápido que la celulosa. Además, la hemicelulosa se convierte, entre otras cosas, en xilosa en las condiciones de la etapa de mezclado. Al tener una solubilidad mucho mayor que la celulosa, la xilosa puede retirarse fácilmente de la mezcla mediante una cualquiera de las técnicas conocidas por el experto. Un ejemplo de una técnica particularmente adecuada es la extracción con disolventes con, por ejemplo, un disolvente polar tal como un alcohol o agua. También pueden usarse técnicas de separación sólido/líquido convencionales tales como filtración.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para convertir celulosa en glucosa, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
 - 5 a) proporcionar una sal fundida hidratada;
 - b) poner en contacto la sal fundida hidratada con un material que contiene celulosa para formar glucosa disuelta;
 - 10 c) retirar la glucosa disuelta de la sal fundida hidratada.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material que contiene celulosa es una biomasa celulósica.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la etapa c) comprende adsorber selectivamente celulosa en Sephadex.
4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la etapa c) comprende lavar la sal fundida hidratada con un disolvente.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en disolventes orgánicos, fluidos supercríticos, y mezclas de los mismos.
6. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la glucosa disuelta se retira mediante conversión en un material que es escasamente soluble en la sal fundida hidratada.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la glucosa se convierte en un material que comprende un alcohol.
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la glucosa se convierte en un material que comprende un alcohol mediante un procedimiento que comprende hidrogenación suave.
9. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la glucosa se convierte en un material que comprende un alcohol mediante un procedimiento que comprende oxidación selectiva.
- 35 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6-9, en el que la conversión está catalizada en presencia de un catalizador.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el catalizador es un material sólido particulado que se dispersa en la sal fundida hidratada.
- 40 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7-11, que comprende la etapa adicional de hidrogenar el alcohol para formar un alcano.
- 45 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el alcohol se separa de la sal fundida hidratada antes de la conversión en el alcano.
14. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la biomasa celulósica está sustancialmente libre de lignina.
- 50 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la biomasa sustancialmente libre de lignina se prepara mediante tratamiento hidrotérmico suave de biomasa que contiene lignina.

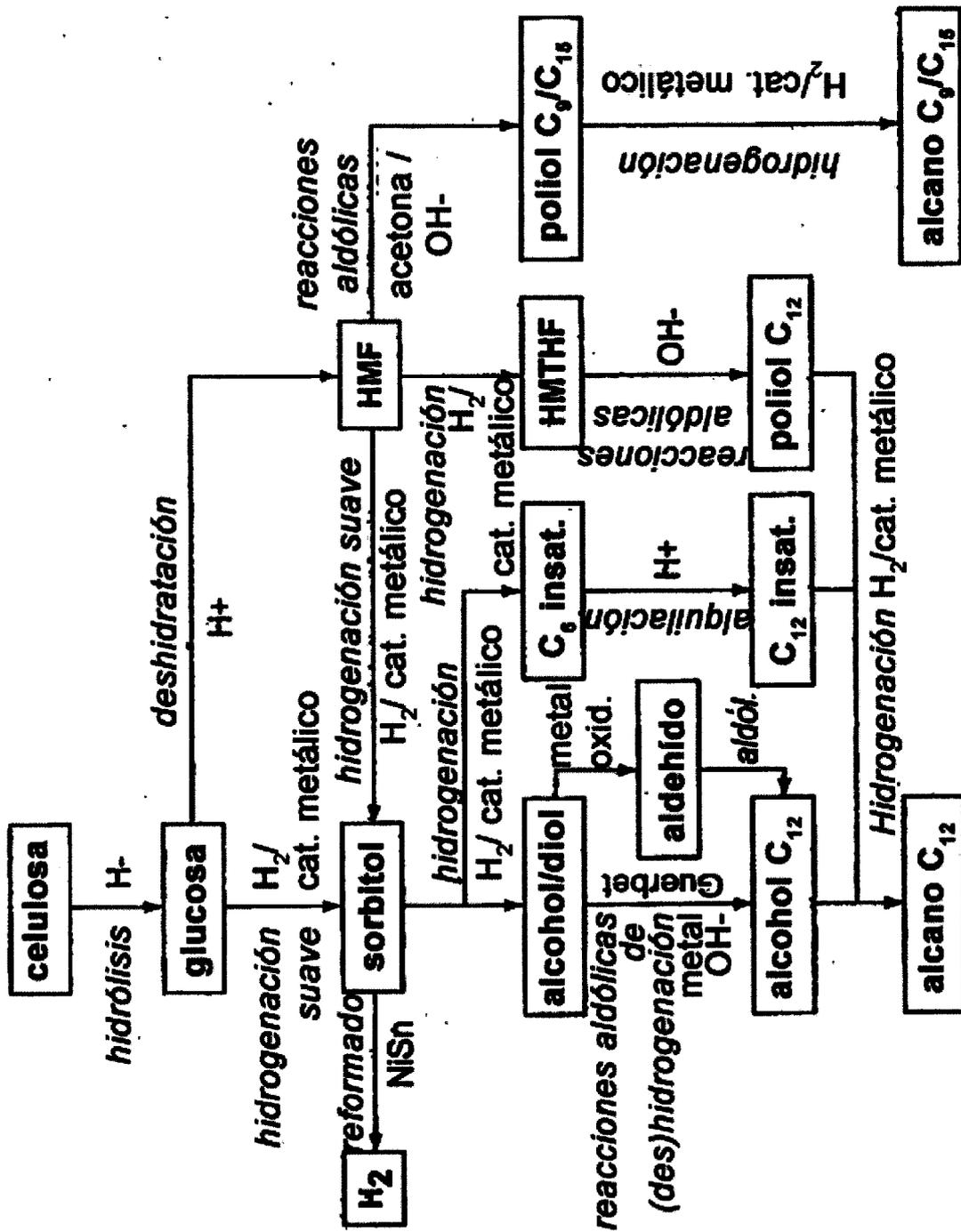


Figura 1

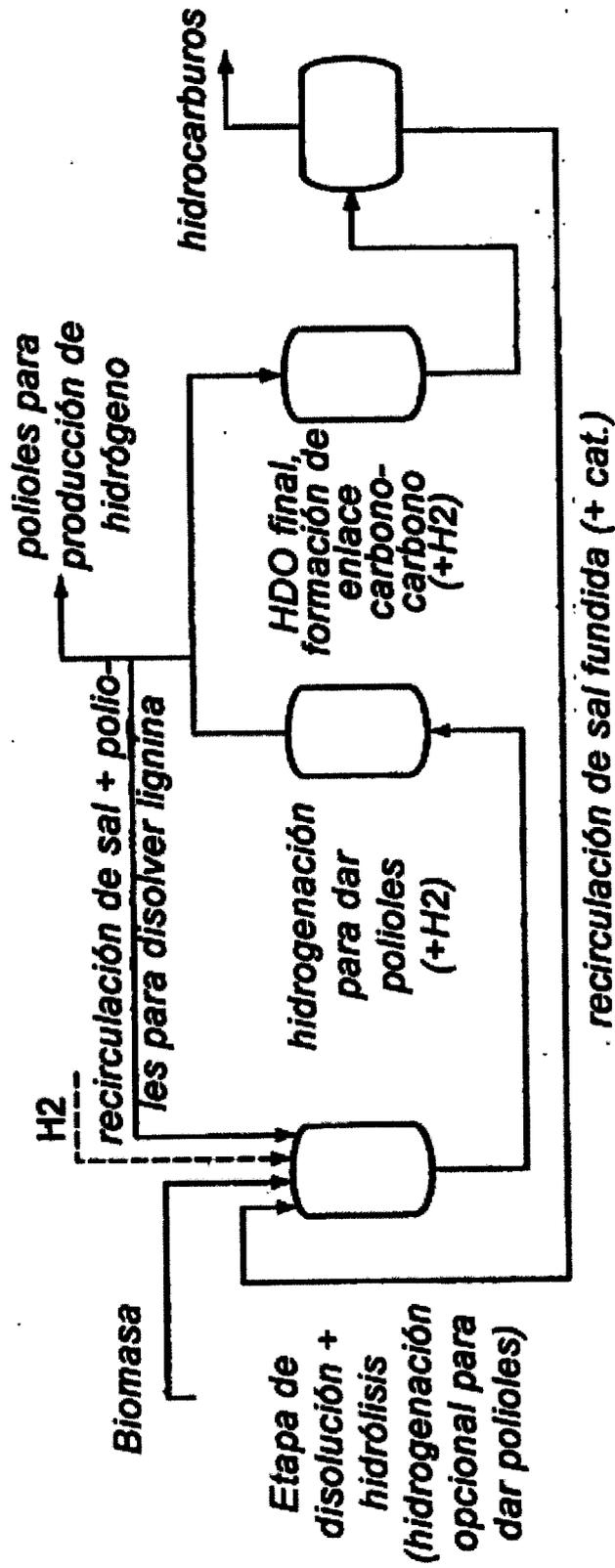


Figura 2