

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 981**

51 Int. Cl.:

C08H 8/00 (2010.01)

C13K 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2009 E 09720250 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2283164**

54 Título: **Procedimiento para convertir polisacáridos en un hidrato de sal fundida inorgánica**

30 Prioridad:

13.03.2008 EP 08152706

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.08.2015

73 Titular/es:

BIOECON INTERNATIONAL HOLDING N.V.
(50.0%)

Kaya W.F.G. (Jombi) Mensing 14
Curaçao, AN y
PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS
(50.0%)

72 Inventor/es:

O'CONNOR, PAUL;
MENEGASSE DE ALMEIDA, RAFAEL;
DAAMEN, SJOERD;
MOULIJN, JACOB A. y
MAKKEE, MICHIEL

74 Agente/Representante:

MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María

ES 2 542 981 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 convertir polisacáridos en un hidrato de sal fundida inorgánica

5 **Antecedentes de la invención**

1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para convertir polisacáridos, en particular material de biomasa lignocelulósico, en un hidrato de sal fundida inorgánica para dar productos químicos de plataforma.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 En vista de preocupaciones medioambientales, existe una necesidad de productos químicos de plataforma a partir de recursos renovables. El término productos químicos de plataforma se usa para describir productos químicos que son materiales de partida versátiles para preparar productos químicos especializados, e incluyen sorbitol (o glucitol, azúcar de alcohol de glucosa), xilitol/arabinitol (alcoholes de azúcar de xilosa y arabinosa) e isosorbida (dianhidro-D-glucitol) y anhidrozúcares [1].

20 Se considera una barrera técnica obtener la producción de (di)anhidro-azúcares mediante deshidratación selectiva de polioles, sin reacciones secundarias. Para producir tales productos de deshidratación de polioles es necesario producir azúcares, y posteriormente hidrogenar tales azúcares para dar polioles. En la técnica se conocen varias maneras de producir azúcares a partir de material lignocelulósico, y en la técnica se conocen varias maneras de producir polioles a partir de azúcar. Un método conocido para producir azúcares a partir de material celulósico es mediante hidrólisis ácida.

30 Las patentes US 647.805 y US 607.091 describen tales procedimientos de hidrólisis, siendo el primero una hidrólisis con ácido concentrado y el segundo una hidrólisis con ácido diluido. Por un lado, los procedimientos de hidrólisis con ácido diluido tienen un rendimiento bajo, pero no necesitan mucho procesamiento adicional (eliminación de ácido) para separar y usar la glucosa formada. Por otro lado, los procedimientos con ácido concentrado tienen rendimientos superiores pero presentan dificultades en la recuperación de azúcar / separación de ácido. Los expertos en la técnica conocen procedimientos para la neutralización y eliminación de ácido, concentración de jarabe y precipitación de azúcares.

35 El hecho de que determinados compuestos pueden disolver la celulosa se usa en la técnica para derivatizar celulosa para dar otros productos químicos. Heinze y colaboradores [2], [3] proporcionan un resumen de la tecnología de disolución de celulosa para la derivatización.

40 Los polisacáridos, tales como celulosa, lignina y almidón, se disuelven fácilmente en determinados haluros de metales concentrados, tales como haluros de cinc ([4] y documento US 257.607). De manera similar, se desarrollaron procedimientos para proporcionar una hidrólisis de celulosa más rápida, de mayor rendimiento, para dar glucosa, basándose en el concepto de disolución de la celulosa e hidrólisis adicional de celulosa para dar glucosa en medios homogéneos.

45 Se usaron disoluciones concentradas de cloruro de calcio (del 5 al 55% en peso) con una pequeña cantidad de HCl (desde el 0,01% hasta el 2% en peso) para hidrolizar celulosa para dar monosacáridos, patente estadounidense 4.018.620. Se separó parcialmente el cloruro de calcio de la disolución restante mediante cristalización, pero se necesitó una eliminación adicional de iones Ca^{2+} y Cl^- . Se cree que el efecto de hinchamiento de la sal potencia la hidrólisis.

50 La patente estadounidense 4.452.640 da a conocer un procedimiento para disolver e hidrolizar cuantitativamente celulosa para dar glucosa sin formación de productos de degradación, usando disoluciones de ZnCl_2 . Se realizó la disolución con disoluciones de sal, prefiriéndose del 60 al 80% en peso de ZnCl_2 , con un tiempo de contacto suficientemente largo y temperaturas de 70 a 180°C, preferiblemente de 100 a 145°C. Tras la disolución, se afirmó que se necesitaba adicionalmente reducir la concentración de ZnCl_2 (hasta del 40 al 50% en peso) antes de la hidrólisis, para evitar la degradación de la glucosa, y posteriormente se añadió HCl o un ácido diluido similar para realizar la hidrólisis (hasta $\text{pH} < 2$).

60 Una publicación posterior del mismo grupo mostró resultados sin la etapa de reducción de la concentración de sal [5]: se realizaron experimentos con medios de disolución que comprendían el 67% en peso de ZnCl_2 a temperaturas de 50 a 100°C y un tiempo de 2 horas. Se mostró que se necesitaba ácido adicional para realizar la hidrólisis, siendo 0,5 mol/l de disolución lo óptimo, con baja conversión a concentraciones inferiores y bajo rendimiento a concentraciones superiores.

65 Una temperatura razonable era de 70°C, siendo la hidrólisis incompleta a temperaturas inferiores, y obteniéndose conversión adicional de glucosa para dar otros productos a 100°C. Las razones experimentales de ZnCl_2 con

respecto a celulosa fueron de 1,5 a 18. Cuanto mayor era la razón de $ZnCl_2$ /celulosa mayor fue el rendimiento de glucosa. Al contrario que las enseñanzas anteriores (documento US 4.452.640), la presencia de $ZnCl_2$ redujo la degradación de glucosa, en comparación con una disolución acuosa con el mismo contenido en HCl. Se prefirieron disoluciones de sal concentradas, ya que las disoluciones con un contenido en agua aumentado no podían disolver la celulosa, afectando por tanto a la velocidad de hidrólisis.

La solicitud de patente europea EP 0 091 221 A enseña la hidrólisis de celulosa o almidón en medios de solubilización que comprenden agua, un ácido inorgánico y haluro de aluminio hidratado, que contienen opcionalmente un haluro de metal adicional, con rendimientos próximos al 100%. Tiempos de hidrólisis más largos de lo necesario condujeron a un rendimiento inferior de glucosa debido a degradación.

Ragg y Fields de Imperial Chemical Industries (ICI) enseñan un procedimiento para la hidrólisis de residuos lignocelulósicos usando haluros de metales y ácido clorhídrico como catalizadores [6].

Se sometieron a prueba varias sales para realizar la hidrólisis, se consideró que las disoluciones de LiCl y $CaCl_2$ eran las más eficaces, siendo $ZnCl_2$, $MgCl_2$ y $CaCl_2$ algo menos eficaces, y siendo $FeCl_3$, $SnCl_4$, NaCl, KCl, $MnCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $CoCl_2$ y $CdCl_2$ las menos eficaces. Las condiciones típicas fueron de 60-90°C, del 15 al 25% en peso de sustrato de celulosa, en un medio de disolución que contenía el 5-40% en peso de $CaCl_2$ y el 25-40% en peso de HCl, una presión de 4-7 bar para mantener una fase líquida y tiempos de reacción de 10 a 20 minutos, proporcionando más del 85% en peso de glucosa.

Otra ventaja de las sales es la rotura del azeotropo formado por HCl y agua en medios de reacción con más del 15% en peso de $CaCl_2$, haciendo más fácil separar el HCl de la disolución, lo que puede hacerse con un simple evaporador.

Es necesario separar adicionalmente la glucosa, el producto deseado de procedimientos de hidrólisis de celulosa, de los medios de sal concentrados en tales procedimientos. Además de la precipitación de parte de la sal (disoluciones concentradas de $CaCl_2$, documento US 4.018.620), se consideraron métodos de intercambio iónico y cromatográficos (documento US 4.452.640 y [5]) o incluso electrodiálisis [6].

En todos estos procedimientos de separación, tiene que retirarse la sal (el principal compuesto de la disolución), lo que aumenta el coste de separación. Otros procedimientos de separación habituales tales como la vaporización no pueden usarse ya que la glucosa se degrada a temperaturas superiores. La extracción no es una opción, ya que tanto la sal como la glucosa son solubles en agua.

Un producto deseado de glucosa es el sorbitol, un producto de hidrogenación de glucosa. Un producto deseado adicional de sorbitol es el dianhidro-sorbitol, o isosorbida, que es un producto de doble deshidratación de sorbitol.

Revisiones de Flèche [7] y Stoss [8] presentan los usos, las propiedades y la química de la isosorbida, cuyas divulgaciones se incorporan en el presente documento como referencia.

Los métodos para producir isosorbida implican la deshidratación de sorbitol (D-glucitol) en disoluciones ácidas. La protonación debida a la presencia de ácido se produce preferiblemente en el grupo hidroxilo de glucitol primario. La primera etapa de deshidratación interna conduce a 1,4-anhidro-D-glucitol. La deshidratación también puede tener lugar en las posiciones 3 y 6, conduciendo al isómero 3,6-anhidro [9]. La deshidratación adicional de ambos isómeros conduce al 1,4-3,6-dianhidro-D-glucitol, o isosorbida. Otra primera deshidratación posible se produce en las posiciones 1,5 y 2,5. En estas posiciones no se observa ninguna segunda deshidratación intramolecular, proporcionando el derivado monoanhidro. Otro problema que lo complica es la posibilidad de eliminación intramolecular de agua entre dos moléculas, conduciendo a unidades moleculares oligoméricas o poliméricas superiores.

Las enseñanzas de la mayoría de las patentes de la técnica anterior tratan de intentar aumentar la selectividad impidiendo la formación de unidades poliméricas y trabajando en condiciones en las que los productos de deshidratación 1,5 y 2,5 están menos favorecidos.

Catalizadores ácidos principalmente usados en la deshidratación de sorbitol son H_2SO_4 , ácido fosfórico, HCl y otros ácidos tales como ácido p-toluenosulfónico, metanosulfónico. Pueden usarse catalizadores sólidos tales como resinas de intercambio iónico ácidas, zeolitas y circonia sulfatada.

Según el estado de la técnica de deshidratación usando catalizadores ácidos, las condiciones de deshidratación deben ser lo más anhidras posible. Para lograr esto, la deshidratación se realiza a vacío (documento WO 00/14081), o con un flujo de gas inerte para realizar la eliminación de agua (por ejemplo, usando nitrógeno, tal como se enseña en las patentes estadounidenses 6.407.266 y 6.689.892). Los límites de temperatura son de 170°C en presencia de ácido, por encima de eso deben esperarse una cantidad significativa de carbonizado y alquitranado, tal como enseña el documento US 6.831.181.

Es posible separar la isosorbida de la masa de reacción usando vacío, ya que tiene una presión de vapor de 2 mmHg a 140°C-145°C y la presión de vapor de anhidroglucitol es de tan sólo 0,04 mmHg a la misma temperatura. En la bibliografía se conocen esquemas de procedimiento que implican la separación y reacción usando catalizadores ácidos. La patente estadounidense 6.831.181 enseña un procedimiento de este tipo.

Además de los 1,5 y 2,5-monoanhidrohexitoles, la formación de anhídridos oligoméricos y poliméricos es un problema, por tanto, se han sugerido esquemas de procedimiento mediante los cuales se añade agua tras la reacción, para precipitar los polímeros (pero no los dímeros o monoanhídridos). En un procedimiento continuo de este tipo, se necesita una purga para la eliminación de los 1,5 y 2,5-monoanhidrohexitoles no reactivos. Tales procedimientos de recirculación, precipitación y purga se enseñan en las patentes estadounidenses 6.831.181 y 6.864.378. Además, para inhibir adicionalmente la formación de 2,5-monoanhidrohexitoles, la solicitud de patente estadounidense 20070173651 enseña realizar la reacción en medios ácidos en 2 etapas de temperatura, una primera etapa a menos de 120°C y una segunda etapa a más de 120°C. Además, según la solicitud estadounidense 20070173652, sería interesante eliminar agua del poliol antes de la primera deshidratación, y después de la primera deshidratación, y preferiblemente durante la primera deshidratación.

Cuando se usan catalizadores sólidos, tales como resinas ácidas, para realizar la deshidratación, la desactivación del catalizador es un problema adicional. El documento US 20070173653 enseña el lavado periódico del catalizador con determinados disolventes próticos o apróticos para garantizar una vida de catalizador más larga.

La bibliografía también enseña procedimientos para impedir la formación de oligómeros y polímeros de degradación que implican la hidrogenación en condiciones de deshidratación, como en la patente estadounidense 6.013.812 y la solicitud de patente estadounidense 20070173654.

La solicitud de patente estadounidense 20070173654 enseña el uso de un catalizador de hidrogenación durante la deshidratación de un alcohol de azúcar (preferiblemente anhidro), en presencia de un catalizador ácido. El catalizador de hidrogenación contiene un metal seleccionado de Pd, Pt, Ni, Co, Ru, Re, Rh, Ir y Fe, y un soporte, que es preferiblemente carbono, o alternativamente circonia, titania, niobia, sílice u óxido de estaño. También es posible emplear catalizadores bifuncionales, que combinan funciones ácida y de hidrogenación. La presión es inferior a 35 bar, preferiblemente inferior a 20 bar o incluso inferior a 10 bar, y las temperaturas preferidas oscilan entre 110°C y aproximadamente 170°C. La misma patente enseña la posibilidad de usar un flujo de hidrógeno en el modo contracorriente, como manera de realizar una eliminación de agua adicional.

La patente estadounidense 6.013.812 enseña el uso de catalizadores de hidrogenación y ácidos en una atmósfera de hidrógeno para realizar la deshidratación de polioles. Sin reivindicar ningún catalizador particular, los autores usaron Pd/C y Ru/C y ácidos adicionales en los ejemplos. En presencia de un catalizador, se formó menos del 1% en peso de polímeros, pero cantidades significativas de polioles de bajo peso molecular, productos de hidrogenolisis catalizada por metal. Sin catalizadores ácidos hay una conversión insuficiente de D-sorbitol. También se sometieron a prueba Cu Raney, Co/Cu/Mn, Ni Raney y Cr-Ni en ausencia de ácido, y a pesar de una alta conversión (hidrogenolisis) la formación de isosorbida fue inferior al 2% en peso.

MONTASSIER *et al* [10], [11], [12] enseñan el uso de catalizadores de Cu/C o cobre bimetálico para realizar la deshidratación de D-glucitol y otros polioles en condiciones de hidrogenación, sin ácidos añadidos. Aparentemente, los compuestos de cobre iónicos formados durante la reacción en la superficie del catalizador son significativamente electrófilos y pueden interactuar fuertemente con los grupos hidroxilo del poliol, debilitando el enlace C-O, y por tanto catalizando la formación de los productos de deshidratación interna cíclicos. Los catalizadores basados en cobre bimetálico, tales como Cu/Ru, también son activos, ya que la presencia de Ru potencia la polaridad de Cu. Desafortunadamente, la estabilidad de tales catalizadores es extremadamente baja (horas), debido a la lixiviación de compuestos de cobre. También se forman subproductos de hidrogenolisis. La estabilidad del catalizador puede potenciarse en cierta medida mediante la adición de NaCl.

La patente estadounidense 4.313.884 enseña que iones metálicos con una razón de carga con respecto al radio iónico de desde aproximadamente 2,0 hasta aproximadamente 3,2 catalizan la deshidratación de hexitoles, a una temperatura de desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 300°C, preferiblemente desde 150 hasta 250°C. Una hexosa, tal como D-glucosa, puede convertirse directamente en anhidrohexitoles mediante la hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación al que se le ha añadido la sal de metal apropiada. La razón de ion metálico con respecto a poliol es de desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 0,1. Las sales reivindicadas son aquellas con iones seleccionados del grupo que consiste en magnesio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, actinio, torio, protactinio, uranio, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. En los ejemplos la deshidratación de D-glucitol se realiza en una disolución acuosa al 33% en peso que contiene un cloruro de metal a una razón molar de 0,05 con respecto a D-glucitol, junto con un catalizador de hidrogenación de níquel, sin ácido adicional, proporcionando productos de hidrogenolisis (1,2-propilenglicol, etilenglicol, glicerina y manitol) y monoanhidro y dianhidro-D-glucitol.

DUCLOS *et al*. [13] enseñan que calentar D-glucitol en cloruro de piridina anhidro (líquido iónico) a de 120 a 160°C durante varias horas (más de 4 h) conduce a 1,4-anhidro-D-glucitol y, en menor medida, a 1,4:3,6-dianhidro-D-

glucitol. Sorprendentemente, los autores no observaron 1,5 ni 2,5-anhidro-D-glucitoles.

Las publicaciones de la técnica anterior consideran principalmente el uso de D-glucitol anhidro como materia prima, o prefieren la eliminación de agua presente antes de la deshidratación y también durante la deshidratación, de modo que hay varias etapas previas para preparar la materia prima para la deshidratación y producción adicional de glucitol a partir de glucosa, y la producción de glucosa a partir de celulosa o almidón u otros medios adecuados.

En ninguna de las publicaciones se formó producto sin subproductos, tales como productos de polimerización, 2,5-anhidro-D-glucitoles, productos de hidrogenólisis, o con conversión completa en el producto isosorbida deseado.

Por tanto, existe una necesidad de un procedimiento que pueda producir isosorbida con un rendimiento potenciado y con formación reducida de subproductos.

Además, existe una necesidad de procedimientos para convertir celulosa en glucosa y derivados adicionales, preferiblemente un producto químico de plataforma, con conversión potenciada, tal como los obtenidos en hidrólisis de celulosa en medios homogéneos.

Desafortunadamente, la separación de glucosa a partir de los agentes de disolución es difícil en la hidrólisis en medios homogéneos.

Un objeto de la presente invención es solucionar o mitigar los problemas anteriores.

Breve resumen de la invención

Se da a conocer un procedimiento para la conversión de polisacáridos en polioles anhidros con formación minimizada de subproductos, que comprende poner en contacto el material con un hidrato de sal fundida inorgánica, en una razón de hidrato de sal fundida con respecto a material lignocelulósico de 1 a 50 p/p, y someter la mezcla a las etapas secuenciales de:

a) hidrólisis: poner en contacto el polisacárido con una composición de hidrato de sal fundida y un ácido soluble inorgánico, recuperar los productos de azúcar de hidrólisis solubles; siendo las condiciones las que dan como resultado una molalidad de ácido de la mezcla de desde 0,1 hasta 2,0 molal, una temperatura de desde 50 hasta 150°C y una LHSV de desde 0,2 hasta 2 h⁻¹;

b) hidrogenación: poner en contacto la mezcla de composición de hidrato de sal fundida y azúcares obtenida en la etapa a) con un catalizador de hidrogenación e hidrógeno hasta la conversión completa de los azúcares en polioles; siendo las condiciones una temperatura de desde 60°C hasta 160°C y una presión de 1,0 a 20 MPa y una LHSV de desde 0,05 hasta 10 h⁻¹;

c) deshidratación: aumentar la temperatura de la mezcla de composición de hidrato de sal fundida inorgánica y polioles para realizar la deshidratación completa de polioles para dar productos de deshidratación; siendo las condiciones una presión de 0,1 a 10 MPa, una temperatura de desde 160 hasta 320°C y una LHSV de desde 0,1 hasta 10 h⁻¹;

d) recuperación: separar productos de deshidratación de polioles anhidros y agua en exceso de la composición de sal fundida inorgánica hidratada, dirigiéndose la sal fundida inorgánica hidratada tras la etapa d) de recuperación a la etapa a).

Dichas composiciones de hidrato de sal fundida son, por ejemplo, hidratos de sal fundida que comprenden al menos haluros de Zn, Ca o Li, o mezclas de los mismos, con un contenido del 40 al 80% en peso de sal en dicha composición.

En una realización preferida se añade una sal de metal de transición adicional a la disolución de hidrato de sal fundida. La razón molar de sal adicional con respecto a poliol, antes de la etapa c) es de desde 0,01 hasta 5. Sales de metales de transición adicionales preferidas son las sales de cobre o níquel, preferiblemente NiCl₂ o CuCl₂.

Preferiblemente se elimina al menos el 50% del ácido soluble inorgánico tras la hidrólisis, antes de la hidrogenación.

En una realización preferida la materia prima del procedimiento es un material lignocelulósico que contiene celulosa, hemicelulosa y lignina, eliminándose la hemicelulosa antes de la etapa a) mediante cualquiera de los medios conocidos en la técnica (tal como extracción con agua caliente), mediante lo cual la lignina se separa tras la etapa de hidrólisis a), siendo el producto principal 1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol (isosorbida).

En otra realización preferida la materia prima del procedimiento es un material lignocelulósico que contiene celulosa, hemicelulosa y lignina, en el que la lignina se separa tras la primera etapa de hidrólisis a), y siendo los productos los productos de la deshidratación de polioles C5 y C6.

En otra realización preferida la materia prima del procedimiento es celulosa, y el producto principal es 1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol.

5 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un esquema de una realización preferida del procedimiento que comprende las etapas combinadas de disolución e hidrólisis de celulosa, hidrogenación de glucosa para dar sorbitol y deshidratación para dar isosorbida en medio de hidrato de sal fundida.

10 La figura 2 es un gráfico que ilustra el efecto de aumentar la concentración de sal en los medios de hidrato de sal fundida de $ZnCl_2$ sobre la hidrólisis de celulosa, según el ejemplo 2.

15 La figura 3 es un gráfico que ilustra el efecto del tiempo sobre la hidrólisis de celulosa en unos medios de hidrato de sal fundida de $ZnCl_2$ al 70%, según el ejemplo 3.

La figura 4 es un gráfico que ilustra el efecto de ácido clorhídrico sobre la hidrólisis de celulosa para dar glucosa, según el ejemplo 5, y sobre la hidrogenación de glucosa para dar sorbitol, según el ejemplo 6.

20 La figura 5 es un gráfico que ilustra el efecto de aumentar la concentración de sal en los medios de hidrato de sal fundida de $ZnCl_2$ sobre la hidrogenación de glucosa para dar sorbitol, según el ejemplo 6.

La figura 6 es un gráfico que ilustra el efecto del tiempo de reacción sobre la deshidratación de sorbitol en los medios de hidrato de sal fundida de $ZnCl_2$ en presencia de cloruro de cobre, según el ejemplo 11.

25 La figura 7 es un gráfico que ilustra el efecto de diferentes concentraciones de sal adicional ($CuCl_2$) sobre la deshidratación de sorbitol en los medios de hidrato de sal fundida de $ZnCl_2$, según el ejemplo 12.

Descripción de realizaciones ilustrativas

30 La presente invención se refiere a un procedimiento para la conversión de polisacáridos, tales como componentes de material lignocelulósico, en azúcares, después polioles y finalmente en determinados productos de deshidratación, realizándose las etapas de conversión en un medio de hidrato de sal fundida inorgánica.

35 Más específicamente, la invención se refiere a la conversión de celulosa y almidón en sorbitol y posteriormente en productos de deshidratación. Además de la celulosa, la hemicelulosa también es una posible materia prima. La celulosa y el almidón son polímeros de unidades de glucosa, unidas respectivamente mediante enlaces glucosídicos β y enlaces α . Las hemicelulosas son polímeros de azúcares C6, incluyendo glucosa, manosa, galactosa y ramnosa, y azúcares C5 tales como xilosa y arabinosa.

40 Preferiblemente, las hemicelulosas se eliminan previamente del material lignocelulósico, ya que la separación de la fracción de hemicelulosa a partir de biomasa se realiza fácilmente con tratamiento con agua caliente o hidrólisis con ácido diluido en fase acuosa. Las hemicelulosas pueden fermentarse adicionalmente para producir etanol.

45 Los ejemplos de materiales lignocelulósicos adecuados incluyen pulpa de madera, bagazo (en particular bagazo de caña de azúcar), serrín, pelusa de algodón, forraje, maíz, paja, hierbas, papel, residuos forestales, pulpa de remolacha azucarera, residuos agrícolas, algas, entre otros. En general cualquier materia prima que tenga al menos el 20% en peso, preferiblemente el 40% en peso de celulosa es adecuada.

50 Preferiblemente, el material lignocelulósico se trata previamente para garantizar un buen contacto con los medios de hidrato de sal fundida. El tratamiento previo puede incluir trituración realizada mediante corte, aplastamiento, molienda y/o raspado. Preferiblemente, se usan trituradoras seguidas por molinos. En una de las realizaciones preferidas, la trituración del material de biomasa lignocelulósico se realiza en la primera etapa, antes del contacto con el medio de hidrato de sal fundida. En otra realización preferida, la trituración se realiza durante el contacto con el medio de hidrato de sal fundida.

55 Según la invención, el contenido en agua de la mezcla de los medios de hidrato de sal fundida inorgánica y el material de biomasa lignocelulósico da como resultado un contenido en agua total en la mezcla tal que el material de celulosa es soluble en los medios de hidrato de sal fundida inorgánica. Por tanto, puede ser necesario alimentar un medio de hidrato de sal fundida inorgánica con menos agua en el caso de que el material lignocelulósico tenga un contenido en agua significativo. En otra realización preferida, el contenido en agua del material lignocelulósico se reduce antes del contacto con los medios de hidrato de sal.

60 Un medio de hidrato de sal fundida inorgánica preferido tiene al menos el 40% en peso de $ZnCl_2$, más preferiblemente el 60% en peso de $ZnCl_2$, antes de la adición de polisacárido. El contenido en sal preferido en el medio de hidrato de sal está dentro del intervalo del 60 al 85% en peso, sin considerar el contenido en biomasa. El

contenido en sal puede aumentarse para compensar el material lignocelulósico no secado con alto contenido en agua. No se prefiere un contenido en sal superior al 85% en peso en los medios de $ZnCl_2$, ya que el contenido en sal puede superar la concentración de saturación, lo que conduce a precipitación de $ZnCl_2$ a partir de los medios de sal.

5 Aunque $ZnCl_2$ al 70% en peso es el hidrato de sal fundida inorgánica preferido, pueden usarse otros hidratos de sal fundida inorgánica, solos o en combinación con $ZnCl_2$, tales como otros haluros de cinc (bromuro, yoduro), o haluros de otros metales que se sabe que disuelven o hinchan la celulosa, tales como $CaCl_2$ y $LiCl$.

10 Al menos una sal de metal de transición puede estar presente en el hidrato de sal fundida inorgánica para potenciar la deshidratación en la etapa de deshidratación de alcohol de azúcar. Las sales de metal preferibles son haluros de metales de transición, preferiblemente cloruros. Sales de metales de transición útiles son los cloruros de los grupos de Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V y Ti. Sales de metales adicionales preferidas son $CuCl_2$ y $NiCl_2$.

15 La razón de medios de hidrato de sal fundida inorgánica con respecto a polisacárido o biomasa es preferiblemente de desde 1 hasta 50 p/p, más preferiblemente desde 5 hasta 20 p/p.

20 La temperatura del hidrato de sal fundida inorgánica antes del contacto con el material lignocelulósico puede ser superior a la temperatura deseada en la etapa de hidrólisis. O la mezcla de biomasa lignocelulósica e hidrato de sal fundida inorgánica puede calentarse tras el mezclado. Pueden usarse medios de transferencia de calor conocidos en la técnica para obtener las condiciones requeridas para los diversos modos de la presente invención. La temperatura deseada es la óptima para la hidrólisis. En la etapa de hidrólisis, se desea la adición de un ácido mineral, tal como se muestra en los siguientes ejemplos. Puede usarse cualquiera de varios ácidos minerales, tales como ácido clorhídrico, fluorhídrico, sulfúrico, fosfórico y similares. El ácido clorhídrico es el ácido preferido, ya que puede eliminarse fácilmente de los medios de hidrato de sal fundida mediante destilación ultrarrápida o separación con nitrógeno, u otros medios adecuados conocidos en la técnica.

25 Preferiblemente la molalidad de ácido (mol de ácido por 1000 g de mezcla de hidrato de sal fundida inorgánica y ácido) es superior a 0,2 molal e inferior a 2 molal, más preferiblemente de desde 0,4 hasta 0,8 molal. Concentraciones de ácido superiores a 2 molal pueden fomentar la degradación de la glucosa para dar compuestos no deseados.

30 La temperatura de hidrólisis es tal como para obtener una alta velocidad de hidrólisis, pero una baja degradación de glucosa para dar compuestos no deseados. En la práctica, las temperaturas preferidas son superiores a 70°C e inferiores a 150°C, más preferiblemente superiores a 90°C e inferiores a 120°C. Para garantizar la temperatura deseada en la etapa de hidrólisis, pueden añadirse gases añadidos, preferiblemente gases libres de oxígeno, al sistema de reacción como medios de transferencia de calor. El tiempo de hidrólisis, o tiempo de residencia en el aparato en el que están en contacto el material lignocelulósico y el hidrato de sal fundida y ácido mineral, es tal como para obtener la hidrólisis completa de polisacáridos, tales como celulosa y hemicelulosa, si están presentes. En la práctica, el tiempo de residencia debe ser de desde 10 hasta 180 minutos, preferiblemente desde 30 hasta 60 minutos.

35 Los equipos para realizar la hidrólisis pueden ser reactores discontinuos, reactores continuos de tanque agitado (CSTR) o una secuencia de 2 o más CSTR, reactores tubulares continuos, reactores de lecho fluidizado (partículas de biomasa suspendidas cuya celulosa está disolviéndose), reactores helicoidales, reactores rotatorios con o sin molinos de bolas o cualquier medio adecuado para poner en contacto las fases. En el caso de reactores discontinuos, pueden usarse varios reactores en paralelo, de modo que las etapas de procedimiento en fase homogénea posteriores pueden mantenerse continuas. También puede realizarse toda la secuencia de procedimiento de manera discontinua, pero se prefiere el procedimiento continuo. Un experto en la técnica conoce bien las ventajas de un procedimiento continuo con respecto a un procedimiento discontinuo.

40 La disolución e hidrólisis convierten el material de polisacárido hidrolizable (celulosa y/o hemicelulosa o almidón) en monosacáridos C6 (y C5) (azúcares de hexitoles y pentitoles). Tras la etapa de hidrólisis la lignina puede separarse completamente de la disolución de hidrato de sal fundida inorgánica y azúcar. Medios adecuados para separar la lignina insoluble de la disolución de hidrato de sal fundida y azúcar son filtración, centrifugación, decantación, uso de hidrociclones, sedimentación, flotación con gas, adición de una fase orgánica con la que la lignina formará preferiblemente una interfase, o una combinación de estos métodos. Un método preferido es la centrifugación o el uso de hidrociclones, con una filtración adicional para impedir que se envíe cualquier sólido a una hidrogenación catalítica adicional. La lignina se lava preferiblemente de manera adicional para eliminar la sal todavía presente en la torta sólida, antes del uso adicional.

45 Puede usarse lignina como fuente de calor para el procedimiento, y como modo de producir hidrógeno que va a usarse en las etapas de procedimiento posteriores. Puede generarse hidrógeno mediante cualquier procedimiento adecuado conocido en la técnica, tal como pirólisis de lignina, reformado con vapor o electrolisis de agua a partir de electricidad producida mediante combustión de lignina.

60 En una realización preferida del procedimiento de la invención se elimina el ácido antes de la hidrogenación. Tal

como se ilustra en los ejemplos, los ácidos tienen un efecto inhibitor sobre la hidrogenación de glucosa para dar sorbitol. En procedimientos de hidrólisis de la técnica anterior, la separación de ácidos volátiles tales como ácido clorhídrico es difícil, ya que forma un azeotropo con agua. Afortunadamente, el azeotropo se rompe en disoluciones de hidrato de sal fundida inorgánica, tales como la disolución concentrada de $ZnCl_2$ preferida en el procedimiento de la presente invención, como resultado de lo cual puede separarse fácilmente el ácido clorhídrico mediante hervido vigoroso, destilación, separación a contracorriente o a cocorriente.

La hidrólisis se lleva a cabo a una temperatura suficiente como para proporcionar una fugacidad de fase gaseosa significativa de ácido clorhídrico. Otros ácidos no volátiles tales como ácido sulfúrico o fosfórico pueden eliminarse mediante tratamiento químico, preferiblemente formando compuestos insolubles.

Debido al coste de consumo de productos químicos adicionales de ácidos no volátiles, el ácido clorhídrico volátil es el ácido preferido para su uso en el presente documento. El ácido clorhídrico puede eliminarse en la misma etapa que la eliminación de lignina, por ejemplo si se usa flotación para la eliminación de lignina (actuando nitrógeno o aire, preferiblemente nitrógeno, como gas de separación y agente de flotación).

También puede eliminarse ácido clorhídrico en la misma etapa que la hidrogenación, por ejemplo realizando una hidrogenación a contracorriente, en la que se alimenta hidrógeno en el fondo del reactor y se alimenta previamente la mezcla de ácido clorhídrico, glucosa e hidrato de sal fundida a la región de lecho del catalizador, en este caso también puede existir una región de contacto de masa previa con dispositivos de contacto de masa adecuados. El ácido clorhídrico se elimina junto con el hidrógeno en la parte superior del reactor. La mezcla de hidrógeno/ácido clorhídrico puede burbujearse a través de agua para la eliminación de ácido clorhídrico. Los dispositivos de puesta en contacto a contracorriente adecuados aguas arriba de la zona de reacción pueden ser bandejas de burbujeo, anillos de Raschig, empaquetamientos estructurados, o una combinación de estructuras de contacto y de reacción, tales como monolitos con aletas internas (IFM).

La temperatura de hidrogenación es tal como para obtener una alta velocidad de hidrogenación pero una baja degradación de glucosa para dar compuestos no deseados. En la práctica, las temperaturas preferidas son superiores a $70^\circ C$ e inferiores a $150^\circ C$, más preferiblemente superiores a $90^\circ C$ e inferiores a $120^\circ C$. En la práctica se prefiere trabajar con presiones superiores a 10 bar, preferiblemente superiores a 30 bar, más preferiblemente superiores a 50 bar, y temperaturas inferiores a $120^\circ C$. Presiones superiores a 200 bar no son económicamente ventajosas.

La hidrogenación puede llevarse a cabo a una LHSV de $0,05$ a 5 h^{-1} y un exceso molar de hidrógeno con respecto a los azúcares (monosacáridos) que están reduciéndose de al menos 2, preferiblemente al menos 3 veces.

La reacción se realiza poniendo en contacto la disolución de hidrato de sal fundida y azúcar con un catalizador. Un medio preferido para el contacto es un catalizador de lecho fijo. Maneras alternativas de contacto son reactores en suspensión, lecho expandido, lechos móviles, que pueden hacer más fácil reponer el catalizador (y la actividad) de manera continua o intermitente. El reactor preferido es un reactor de lecho percolador (o lecho inundado), ya que la alta retención de catalizador y las condiciones empleadas no dan como resultado una desactivación significativa del catalizador.

Alternativamente, cuando la desactivación del catalizador es significativa, pueden usarse reactores en paralelo, o el catalizador puede cambiarse o regenerarse según sea necesario. También pueden emplearse maneras de extraer calor en la reacción conocidas en la técnica. En la práctica, el hidrato de sal fundida inorgánica puede adsorber una parte significativa del calor liberado durante la hidrogenación de glucosa, cuando se usan las razones de hidrato de sal fundida inorgánica con respecto a biomasa de la invención. También pueden emplearse procedimientos adicionales, tales como recirculación de producto, alta razón de gas / alimentación, para minimizar el aumento de calor debido a la hidrogenación de glucosa.

Catalizadores de hidrogenación adecuados son los catalizadores bien conocidos en la hidrogenación de azúcar, tales como Ru/C, Ni Raney o Cu Raney, Ni soportado sobre carbono o alúmina. Preferiblemente el componente de catalizador activo se selecciona de los metales nobles de la serie Ru, Rh, Pd y Pt, o un metal de transición de la serie Cu, Cr, Co, Ni, Fe. El catalizador preferido es Ru/C, ya que se sabe que es menos propenso a la lixiviación. Los materiales de soporte adecuados incluyen carbono activado, óxido de aluminio, hidrotalcitas, silicatos, titanatos, circonatos y otros óxidos metálicos tales como SnO_2 , Bi_2O_5 , Sb_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , óxidos mixtos tales como $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-TiO_2 , Al_2O_3-ZnO , SiO_2-ZrO_2 , SiO_2-SnO_2 , SiO_2-MoO_3 , SiO_2-WO_3 , sales metálicas tales como $AlPO_4$, $FePO_4$, $Zn_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Ti_3(PO_4)_4$, $Zr_3(PO_4)_4$. También pueden usarse óxidos básicos, tales como MgO, BeO, La_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , SmO_2 , ZrO_2 . También pueden usarse catalizadores homogéneos no soportados, pero habitualmente no son estables a las temperaturas, preferiblemente superiores a $200^\circ C$, requeridas para la etapa de deshidratación.

El producto de reacción deseado es un producto con al menos el 98% en peso de glucosa o azúcares monosacáridos presentes, disponible para su conversión en sorbitol o los alcoholes de azúcar correspondientes. Los azúcares C6 se hidrogenan para dar hexitoles y los azúcares C5 se hidrogenan para dar pentitoles.

Otra posible realización de la invención es una combinación en una sola etapa de hidrólisis e hidrogenación, ya que es posible hidrogenar glucosa para dar sorbitol incluso en presencia del ácido necesario para la hidrólisis. En tal caso puede ser necesario eliminar la lignina antes del contacto del material lignocelulósico con el hidrato de sal fundida, el ácido y el catalizador de hidrogenación (ya que es difícil separar el catalizador sólido de la lignina sólida). La eliminación de lignina simplemente disolviendo material lignocelulósico sin realizar hidrólisis concomitante no es práctica debido a la alta viscosidad de la disolución de celulosa sin convertir en las sales fundidas hidratadas.

Tras la hidrogenación de glucosa para dar sorbitol, u otros monosacáridos para dar los alcoholes de azúcar correspondientes, se realiza la deshidratación para producir la isosorbida deseada o el (di)anhidro-alcohol de azúcar correspondiente. Son posibles una o dos deshidrataciones a partir del alcohol de azúcar de partida, para formar en primer lugar un anhidro-alcohol de azúcar y finalmente un dianhidro-alcohol de azúcar.

La disolución de hidrato de sal fundida inorgánica y alcoholes de azúcar se envía a un reactor adicional para realizar la deshidratación de los alcoholes de azúcar (sorbitol) para dar isosorbida o los anhidro-alcoholes de azúcar correspondientes. Pueden usarse temperaturas de desde 160 hasta 320°C, preferiblemente desde 220 hasta 280°C. Presiones de 0,1 a 10 MPa son adecuadas, preferiblemente desde 2 hasta 6 MPa. Preferiblemente se emplea atmósfera de hidrógeno, ya que aumenta ventajosamente el rendimiento de isosorbida. Condiciones adicionales son una LHSV de desde 0,1 hasta 5 h⁻¹.

Preferiblemente el producto de la etapa de hidrogenación, disolución de hidrato de sal fundida inorgánica y alcoholes de azúcar e hidrógeno restante, se envía al reactor de deshidratación. Pueden usarse métodos convencionales para aumentar la temperatura hasta el intervalo de temperatura deseado. Pueden usarse métodos tales como intercambio de calor con producto de reacción, hornos, dispositivos de calentamiento en el reactor, reactor de tubos, adición de un flujo de recirculación caliente y similares, siempre que se usen la presión, temperatura, tiempo de residencia (LHSV) dados a conocer. En las condiciones dadas a conocer se alcanza la conversión completa de sorbitol.

Preferiblemente se usa una sal de metal de transición junto con las disoluciones de hidrato de sal fundida inorgánica y sorbitol o poliol. La razón molar de catión de sal adicional con respecto a poliol es de desde 0,01 hasta 5, preferiblemente de 0,1 a 1,0, más preferiblemente de 0,2 a 0,5. La combinación de los medios de hidrato de sal fundida inorgánica y la sal de metal de transición adicional da como resultado un aumento de la selectividad y la conversión. También se cree que la presencia de hidrógeno durante la etapa de deshidratación potencia adicionalmente la actividad y selectividad de la deshidratación. Es posible formar cierta cantidad de metal reducido durante esta etapa. Tales metales pueden separarse mediante filtración y pueden convertirse de nuevo en sal mediante contacto con ácido. En cualquier caso, las sales adicionales, presión y temperatura preferidas son tales que se minimiza la formación de metales reducidos.

Tras la deshidratación, la isosorbida resultante o anhidro-alcoholes de azúcar equivalentes pueden separarse de los medios de hidrato de sal fundida mediante técnicas de separación conocidas. Una técnica de separación preferida es la extracción con hidrocarburos a temperaturas superiores a 100°C, en los que la solubilidad de isosorbida es significativa. Entonces se enfrían los hidrocarburos y se recupera la isosorbida o los anhidro-alcoholes de azúcar equivalentes mediante precipitación. Un hidrocarburo preferido para realizar la separación es xileno. Otra técnica de separación preferida implica la vaporización de isosorbida, que tiene una presión de vapor significativamente superior al sorbitol o anhidrosorbitol.

Puede usarse la separación con vapor de agua o aire a baja presión y alta temperatura. En este caso, es necesario trabajar a una temperatura superior a la temperatura de fusión de la sal (fundida), ya que también se eliminará agua. Para ZnCl₂, el punto de fusión es de 275°C.

Tras la separación de los compuestos deseados, puede volver a añadirse agua a los medios de hidrato de sal fundida inorgánica. También es posible usar una sal adicional tal como KCl en la sal fundida inorgánica hidratada para reducir el punto de fusión de sal fundida anhidra, ZnCl₂.

Se consume una molécula de agua en la hidrólisis de cada resto glucosídico para formar glucosa cuando se rompe el enlace glucosídico, pero se generan dos moléculas de agua en la deshidratación de sorbitol, por tanto existe la necesidad de eliminar agua de manera continua del hidrato de sal fundida, con el fin de mantener continuamente la composición deseada de hidrato de sal fundida. Esto puede realizarse calentando y separando la sal fundida hidratada con gas inerte u oxígeno para eliminar la cantidad requerida de agua. Esto puede realizarse en combinación con la eliminación de isosorbida, por ejemplo, cuando se elimina mediante vaporización del compuesto, o durante una etapa de regeneración del hidrato de sal fundida inorgánica, si es necesario.

La deshidratación de pentitoles (que se originan de la hidrólisis de hemicelulosa) sólo proporciona monoanhídridos, que son más difíciles de separar, y por tanto se prefiere realizar en primer lugar una eliminación de hemicelulosa, antes de poner en contacto la materia prima de celulosa con los medios de hidrato de sal fundida inorgánica.

También puede ser necesario eliminar compuestos solubles no convertidos, oligómeros y material carbonoso del

hidrato de sal fundida inorgánica, o incluso monoahídridos. Esto puede ser el caso durante una etapa de regeneración. Una de las maneras de realizar tal regeneración comprende la dilución en agua para hacer que los oligómeros sean insolubles, seguido por eliminación de agua. Otra manera de realizar tal regeneración es similar a los procedimientos usados para regenerar $ZnCl_2$ cuando se usa como disolvente en el hidrocrackeo de carbón: oxidación de material orgánico mediante contacto con aire a temperaturas superiores, puede ser necesario añadir HCl en el ciclo de quemado para impedir la formación de ZnO , y reponer posteriormente el agua eliminada.

La sal fundida inorgánica hidratada, tras la separación, se recircula al comienzo del procedimiento. Para hacer que la naturaleza continua de la descripción sea más evidente, a continuación en el presente documento se describen las etapas del procedimiento del modo preferido de la invención, haciendo referencia a la figura 1.

La línea 1 representa el flujo de material de biomasa lignocelulósico. En la realización preferida de la descripción se considera que en primer lugar se ha separado de la hemicelulosa. Se mezcla el material (1) lignocelulósico con la mezcla (2) de hidrato de sal fundida inorgánica y se envían juntos o por separado al reactor (10) para realizar la disolución y, junto con ácido (3) clorhídrico, para realizar la hidrólisis.

Se descarga la mezcla de hidrato de sal fundida inorgánica, glucosa y ácido del reactor de hidrólisis, y se envía para la separación (20) de lignina (4), usada en otra parte en el procedimiento, y eliminación de ácido (3) clorhídrico que va a recircularse a la etapa de hidrólisis. Puede ser necesaria una pequeña reposición (17) de ácido clorhídrico para compensar las pérdidas.

Se mezcla la mezcla (5) de hidrato de sal fundida inorgánica y glucosa con hidrógeno (8) recirculado e hidrógeno (18) de reposición y se envía al reactor (30) de hidrogenación. En el reactor (30) de hidrogenación se convierte glucosa en sorbitol. No se muestran las etapas de transferencia de calor y recuperación de calor a la alimentación del reactor y desde el producto de reactor, pero son obvias para los expertos en la técnica.

Se envía la mezcla (6) de hidrato de sal fundida inorgánica y sorbitol al reactor (40) de deshidratación, en el que, en condiciones de temperatura superior apropiadas, se convierte sorbitol en isosorbida. Se envía la mezcla (7) de hidrato de sal fundida inorgánica, isosorbida e hidrógeno a un separador. No se muestran las etapas de transferencia de calor y recuperación de calor a la alimentación del reactor y desde el producto de reactor, pero las conocen bien los expertos en la técnica. Se separa hidrógeno (8) recuperado de la mezcla (9) de hidrato de sal fundida inorgánica e isosorbida en el separador (50). Se envía la mezcla (9) de hidrato de sal fundida inorgánica e isosorbida a una etapa (60) de separación, en la que se separan la isosorbida (11) y los anhidro-alcoholes de azúcar de la mezcla (12) de sal fundida hidratada.

Aunque pueden usarse otras maneras para separar la isosorbida del hidrato de sal fundida inorgánica, el procedimiento dado a conocer en (60) implica poner en contacto la mezcla (9) de hidrato de sal fundida inorgánica e isosorbida con xileno o un hidrocarburo similar en un dispositivo (62) de contacto adecuado a una temperatura superior a $120^{\circ}C$. Se separa la fase (61) de hidrocarburo apolar/sorbitol y se envía a un dispositivo (64) de contacto a una baja temperatura.

Los cristales de isosorbida precipitan a temperaturas inferiores a $60^{\circ}C$. Las temperaturas, presiones, tiempos de contacto y número de etapas de contacto en (62) y (64), junto con el flujo de (61) y (63), pueden seleccionarse de tal manera que se elimina toda la isosorbida del hidrato de sal fundida inorgánica.

Hay consumo de agua en la hidrólisis (10), pero se generan 2 moléculas de agua en la deshidratación de sorbitol en (40), por tanto existe una necesidad de eliminar agua de manera continua del hidrato de sal fundida inorgánica en (70), dando como resultado un flujo (13) de agua recuperada, con el fin de mantener continuamente la composición deseada de hidrato (14) de sal fundida inorgánica.

Una regeneración de parte del hidrato de sal fundida inorgánica puede ser útil, realizándose en (80), a partir de una fracción del flujo (15) principal de hidrato de sal fundida inorgánica, dando como resultado un hidrato (16) de sal fundida inorgánica regenerado, volviendo de nuevo a la recirculación (2) de hidrato de sal fundida inorgánica principal. Puede ser necesaria una pequeña reposición (19) de hidrato de sal fundida inorgánica, por ejemplo a partir de sal perdida y recuperada a partir del quemado de lignina. Entonces se añade de manera continua el hidrato de sal fundida inorgánica en la composición (2) deseada al material (1) lignocelulósico, dando como resultado un procedimiento completamente continuo.

Resultará evidente para los expertos en la técnica que son posibles variaciones en el esquema de procedimiento sin apartarse del alcance de la invención.

Otra variación reivindicada del procedimiento de la invención es el procesamiento de biomazas particulares que producen sacarosa tales como caña de azúcar o remolacha azucarera. En este caso, en primer lugar se separará la sacarosa de la biomasa y puede combinarse con biomasa tras la eliminación de hemicelulosa y someterse a hidrólisis. La sacarosa se hidrolizará para dar glucosa y fructosa. La glucosa y la fructosa se hidrogenan adicionalmente para dar una mezcla de sorbitol y manitol. La doble deshidratación de sorbitol y manitol proporciona

respectivamente isosorbida e isomanida (dianhidromanitol o 1,4:3,6-dianhidro-D-manitol). La isomanida puede separarse adicionalmente de la misma manera que la isosorbida.

Sin desear limitar las reivindicaciones de la presente invención a un mecanismo de producción mejorada de isosorbida a partir de material de celulosa, se cree que la disolución de celulosa y la completa hidrólisis son posibles gracias a:

(a) la interacción de los iones de sal fundida inorgánica hidratada con los grupos hidroxilo, dando como resultado un material disuelto, accesible para la hidrólisis ácida;

(b) que los medios de sal fundida inorgánica hidratada (incluyendo la sal de metal de transición adicional) son un aceptor de electrones, que interaccionan fuertemente con los grupos hidroxilo, que debilitan el enlace C-O y que permiten la sustitución nucleófila intramolecular, y por tanto que catalizan la deshidratación interna de moléculas de sorbitol para dar los productos de primera y segunda deshidratación (isosorbida);

(c) que se cree que la presencia de hidrógeno favorece la formación de cationes con carga +1 en los medios de hidrato de sal fundida inorgánica que tienen una polaridad y capacidades de aceptor de electrones significativas;

(d) que la deshidratación tiene lugar en ausencia de ácidos añadidos, y por tanto no se favorece la degradación y el alquitranado;

(e) que la conformación de la molécula de sorbitol, debido a la interacción de hidroxilos con los cationes de hidrato de sal fundida inorgánica, favorece la deshidratación 1,4 y 3,6 en el sorbitol con respecto a 1,5 ó 2,5;

(f) que la dilución de sorbitol mediante el efecto del hidrato de sal fundida inorgánica también hace que los productos de oligomerización sean desfavorables.

Con el fin de ilustrar la aplicación de la presente invención, el uso de medios de hidrato de sal fundida inorgánica para realizar la disolución, hidrólisis, hidrogenación y deshidratación secuenciales de material de celulosa, se expone el efecto del hidrato de sal fundida inorgánica mediante los resultados de los ejemplos y las figuras descritos a continuación en el presente documento.

Interpretaciones adicionales de la naturaleza y el mecanismo del aumento del rendimiento de isosorbida o polioles deshidratados análogos no alteran la novedad de la presente invención que ahora se ilustrará mediante los siguientes ejemplos, que no deben considerarse como que limitan las reivindicaciones.

Ejemplos

EJEMPLO 1 – Efecto del hidrato de sal fundida inorgánica sobre la disolución de celulosa, comparación con la estabilidad de celulosa en otros disolventes.

Se mezcló celulosa, de fibras largas, en diferentes disolventes para formar una mezcla con un contenido del 5% en peso y se envió inmediatamente a una célula de calentamiento controlada por microscopía óptica. Tras la etapa de calentamiento, se calentaron las disoluciones a desde 25°C hasta 130°C a 5°C/minuto y se mantuvieron en esta condición durante 10 minutos.

La tabla 1 muestra los resultados observados.

TABLA 1

Disolvente	Aspecto
ZnCl ₂ , al 70%, en agua	Disolución completa en 8 minutos tras alcanzar la temperatura 65°C
BMIM Cl (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)	Sin cambios

Un disolvente líquido iónico orgánico que se sabe que disuelve la celulosa no produjo ningún cambio en el material en el mismo plazo de tiempo, incluso tras 10 minutos a 130°C. Por otro lado, la disolución de celulosa en ZnCl₂ es rápida y completa. El ejemplo muestra que la disolución fue completa en un pequeño plazo de tiempo.

EJEMPLO 2 – Efecto de diferentes concentraciones de sal en la hidrólisis de celulosa.

En un reactor con agitación, se añadieron 0,5 g de celulosa a 6,0 g de disoluciones de sal con diferentes concentraciones. Se añadió ácido clorhídrico concentrado a cada una de las disoluciones para dar como resultado 0,4 molal de HCl. El tiempo de hidrólisis fue de 30 minutos a una temperatura de 100°C. La figura 2 muestra los resultados de HPLC haciendo referencia al rendimiento de glucosa máximo. Puede observarse que a concentraciones de sal inferiores al 50% en peso no se produjo glucosa. El aumento del contenido en sal aumentó la hidrólisis, y por encima del 67% en peso el aumento adicional fue pequeño.

Sin pretender limitar el alcance de la invención mediante ninguna explicación, se cree que una concentración de sal de al menos el 65% en peso es necesaria para garantizar una disolución rápida y completa. A concentraciones de sal superiores, no se obtuvo ninguna ganancia adicional.

5

EJEMPLO 3 – Efecto del tiempo sobre la hidrólisis.

En un reactor con agitación, se añadieron 0,5 g de celulosa a 6,0 g de disolución de sal con el 70% en peso de $ZnCl_2$, y un contenido en ácido clorhídrico de 0,4 molal, con una temperatura de 100°C. Se repitió la reacción cuatro veces diferentes. En la figura 3 se muestran los resultados. Puede observarse que es posible hidrolizar completamente la celulosa para dar glucosa mediante la presente invención, dando como resultado una disolución de azúcar e hidrato de sal fundida inorgánica. Los picos de oligómero de azúcar detectados en HPLC también desaparecieron a los 90 minutos. Se formaron pequeñas cantidades probablemente de productos de descomposición a tiempos más largos.

15

EJEMPLO 4 - Hidrólisis en medios de sal fundida inorgánica de biomasa lignocelulósica.

Se mezclaron muestras de madera de pino molidas en molino de bolas (0,5 g) con 6,0 g de disolución de sal con el 70% en peso de $ZnCl_2$ y un contenido en ácido clorhídrico de 0,4 molal. Se realizó la reacción durante 30, 60 y 90 minutos. Se sometió el producto a ultracentrifugación y separación completa de un material negro/violeta, lignina, en la parte superior, y una disolución transparente de sal/azúcar en el fondo. Cuando se disolvieron las disoluciones de sal en 10 veces el peso de agua, algo de celulosa precipitó en el producto a los 30 minutos, y no tuvo lugar nada de precipitación en los productos a los 60 y 90 minutos. A los 30 minutos se observaron picos de oligómeros de glucosa, glucosa y C5 y azúcar inferior en HPLC. A los 60 y 90 minutos se obtuvieron las mismas áreas de picos de HPLC, mayores que a los 30 minutos y no pudieron observarse oligómeros, lo que significa que había tenido lugar una hidrólisis completa.

20

25

Los resultados muestran que en la primera etapa de hidrólisis del procedimiento de la invención es posible obtener, a partir de biomasa real, la conversión completa de celulosa y hemicelulosa en los azúcares monosacáridos correspondientes y la separación de lignina a partir de los azúcares.

30

EJEMPLO 5 – Efecto del contenido en ácido sobre la hidrólisis.

Se mezclaron celulosa (0,5 g) y 6,0 g de disoluciones de sal fundida inorgánica hidratada de $ZnCl_2$ al 70% en peso con diferentes contenidos en ácido clorhídrico (cero, 0,2, 0,4 y 0,8 molal) y se sometieron a hidrólisis durante 1 h a 100°C. En la figura 4 se presentan los resultados.

35

Puede observarse que sin ácido adicional no se realiza la hidrólisis, sólo tiene lugar la disolución. Una molalidad de tan sólo 0,2 molal es insuficiente, pero por encima de 0,4 tiene lugar una hidrólisis completa en estas condiciones.

40

EJEMPLO 6 – Efecto del contenido en ácido sobre la hidrogenación de glucosa en los medios de sal fundida inorgánica hidratada de la invención.

Se mezclaron glucosa (0,5 g) con 0,25 g de catalizador Ru/C y 6,0 g de disoluciones de sal fundida inorgánica hidratada de $ZnCl_2$ al 70% en peso con diferentes contenidos en ácido clorhídrico (sin ácido, 0,2, 0,4 y 0,8 molal) y se sometieron a hidrogenación a 50 bar durante 1 h a 100°C. En la figura 4 se presentan los resultados. Puede observarse que el ácido adicional inhibe la hidrogenación de glucosa para dar sorbitol. Según la invención, se prefiere eliminar el ácido antes de la etapa de hidrogenación de la presente realización.

45

EJEMPLO 7 – Efecto de la concentración de sal fundida inorgánica hidratada sobre la etapa de hidrogenación de azúcar para dar poliol de la invención.

50

Se mezclaron azúcar de glucosa (0,5 g) con 0,25 g de catalizador Ru/C y 6,0 g de disoluciones de sal fundida inorgánica hidratada con diferentes contenidos en $ZnCl_2$ y sin ácido clorhídrico y se sometieron a hidrogenación a 50 bar durante 1 h a 100°C. En la figura 5 se presentan los resultados de conversión en sorbitol.

55

Sin $ZnCl_2$, la hidrogenación fue más rápida, completándose aparentemente en 30 minutos, ya que no había cambios adicionales en el perfil de presión del reactor después de este tiempo. La adición adicional de $ZnCl_2$ inhibió la reacción, pero pequeñas concentraciones de $ZnCl_2$ (al 10% en peso) inhibieron la reacción de la misma manera que las disoluciones de concentración superior (al 70% en peso).

60

Según la invención, es posible realizar la hidrogenación de glucosa para dar sorbitol en mezclas de sal fundida inorgánica hidratada y glucosa, aunque de una manera menos eficaz (necesitando compensarse con una LHSV mayor, tiempo y/o catalizador).

65

Además del efecto inhibitorio de la sal, no hay ninguna ganancia por diluir la disolución antes de la hidrogenación o

intentar eliminar la sal parcialmente.

EJEMPLO 8 – Hidrogenolisis de sorbitol catalítica a temperatura superior en sal fundida inorgánica hidratada.

5 Se mezclaron sorbitol (0,5 g) con 0,25 g de catalizador Ru/C con 6,0 g de agua o disoluciones de sal fundida inorgánica hidratada de diversas concentraciones de ZnCl₂ a 220°C, 50 bar y tiempo de reacción de 1 h. Con agua, se demuestra una conversión significativa en productos de hidrogenolisis (isomerización y la producción de polioles de menor peso molecular). A medida que se aumenta el contenido en sal, la hidrogenolisis se inhibe intensamente, y en medio de sal fundida inorgánica de ZnCl₂ al 70% en peso, quedan pequeñas cantidades de tan sólo 2 productos: anhidroglucitoles, productos de deshidratación de sorbitol, que tienen una (sorbitanos) o dos (isosorbida) moléculas de agua menos. Los resultados muestran que los medios de sal fundida inorgánica hidratada inhiben los productos de hidrogenolisis y favorecen la formación de productos de deshidratación, en condiciones de hidrogenación.

15 EJEMPLO 9 - Procedimiento de deshidratación de sorbitol en medios de sal fundida inorgánica hidratada y efecto de sales adicionales y comparación con la deshidratación en medios acuosos en atmósfera de hidrógeno y nitrógeno.

Se mezcló sorbitol (0,5 g) con 6,0 g de ZnCl₂ al 70% en peso o agua. Se añadió CuCl₂ en algunas pruebas como sal adicional, en una cantidad de 1 mol por 2 mol de sorbitol. La temperatura de reacción fue de 250°C durante un tiempo de reacción de 1 h y a una presión de 50 bar de H₂ o N₂. Los resultados de HPLC mostraron tan sólo 3 picos, asignados a sorbitol, anhidrosorbitoles (sorbitanos) e isosorbida (1,4:3,6-dianhidrosorbitol).

En la tabla 2 se presentan los resultados de HPLC normalizados.

TABLA 2

Prueba	medio	sal adicional	atmósfera	Sorbitol, % en mol	% Sorbitano, % en mol	Isosorbida, % en mol
1	agua	Cu 1:2 sorbitol	Hidrógeno	6,5	48,52	44,97
2	ZnCl ₂ al 70% en peso	ninguna	Hidrógeno	2,5	25,26	72,25
3	ZnCl ₂ al 70% en peso	Cu 1:2 sorbitol	Hidrógeno	0,6	4,47	94,93
4	agua	Cu 1:2 sorbitol	Nitrógeno	24,44	9,39	66,16
5	ZnCl ₂ al 70% en peso	ninguna	Nitrógeno	12,4	47,53	40,06
6	ZnCl ₂ al 70% en peso	Cu 1:2 sorbitol	Nitrógeno	1,74	13,85	84,41

25 La sal fundida inorgánica hidratada puede realizar la deshidratación de sorbitol, y sorprendentemente en mayor grado en atmósfera de hidrógeno en vez de atmósfera de nitrógeno. Puede observarse que la adición de sal de CuCl₂ adicional aumentó la actividad de deshidratación. Los mejores resultados se obtuvieron con la sal adicional disuelta en sal fundida inorgánica hidratada de ZnCl₂ en atmósfera de hidrógeno de la presente invención.

30 EJEMPLO 10 - Procedimiento de la invención de deshidratación de sorbitol en diferentes medios de sal fundida inorgánica hidratada y varias sales adicionales.

35 Se mezcló sorbitol (0,5 g) con 6,0 g de diferentes sales (ZnCl₂ al 70% en peso o CaCl₂ al 42,7% en peso o LiCl al 45,4% en peso) y sales adicionales en una razón de catión / sorbitol de 0,1. La presión de reacción fue de 50 bar de atmósfera de hidrógeno y la temperatura de 230°C durante un tiempo de 1 h.

En la tabla 3 se presentan los resultados de la conversión de sorbitol para cada medio de sal y sal adicional.

TABLA 3

Conversión de sorbitol	ZnCl ₂	CaCl ₂	LiCl
RuCl ₃ 1:10	21,9	11,7	7,7
CoCl ₂ 1:10	42,4	0,1	1,3
CuCl ₂ 1:10	88,7	7,6	7,4
NbCl ₅ 1:10	64,7	13,5	5
NiCl ₂ 1:10	84,2	5,6	8

45 Puede observarse que CuCl₂ y NiCl₂ son las sales más activas. La conversión de sorbitol fue significativa tan sólo en medios de sal fundida inorgánica hidratada de ZnCl₂. Los medios de sal fundida inorgánica hidratada de CaCl₂ y LiCl no fueron eficaces para la conversión de sorbitol, aunque en la técnica anterior se notificó que estas sales eran superiores a ZnCl₂ en la hidrólisis de celulosa en sal fundida inorgánica hidratada. Una sal que se sabe que se reduce más fácilmente, como RuCl₃, para dar RuO, no mostró una alta conversión de sorbitol, por tanto la formación de HCl *in situ* no es el principal mecanismo de conversión de sorbitol mediante deshidratación de la presente invención.

50 EJEMPLO 11 – Efecto del tiempo sobre la deshidratación en hidrato de sal fundida inorgánica.

Se mezcló hidrato de sal fundida inorgánica de ZnCl₂ al 70% en peso (6,0 g) con 0,5 g de sorbitol y una masa

equivalente de 1 mol de CuCl_2 por 2 mol de sorbitol. La temperatura de reacción fue de 235°C y la presión de 50 bar. En la figura 6 se presentan los resultados del análisis de productos para varios tiempos de reacción.

La figura muestra los siguientes perfiles de productos, deshidratándose sorbitol para dar el producto de la primera deshidratación (sorbitano), seguido por una deshidratación adicional de sorbitanos para dar isosorbida. Los principales productos de la primera deshidratación son 1,4 y 3,6-anhidrosorbitol, y no productos 2,5 ó 1,5-anhidro, cuya deshidratación adicional no avanza según la técnica.

EJEMPLO 12 – Efecto del contenido en sal adicional sobre la deshidratación en hidrato de sal fundida inorgánica.

Se mezcló hidrato de sal fundida inorgánica de ZnCl_2 al 70% en peso (6,0 g) con 0,5 g de sorbitol y diferentes contenidos en CuCl_2 (desde cero hasta 1 mol de Cu por mol de sorbitol). El tiempo de reacción fue de 1 h, la temperatura de 235°C y la presión de 50 bar. En la figura 7 se muestran los resultados.

Puede observarse que el aumento del contenido de una sal adicional dio como resultado un aumento de la actividad de deshidratación. La ganancia principal en la actividad de deshidratación se produjo con 0,5 mol de Cu/mol de sorbitol en la alimentación. Fue posible convertir completamente el sorbitol y producir principalmente isosorbida en un tiempo de reacción de 1 h a 235°C .

Lista de referencias

[1] WERPY, T.; PETERSEN, G.; ADEN, A.; BOZELL, J.; HOLLADAY, J.; WHITE, J. MANHEIM, A. Top value added chemicals from biomass. Vol. I: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. USA DOE (Department of Energy) Report, 2004.

[2] HEINZE, T.; LIEBERT, T., Unconventional methods in cellulose functionalization, PROGRESS IN POLYMER SCIENCE 26 (9) (2001) 1689-1762.

[3] EL SEOUD, O. A.; HEINZE, T., Organic esters of cellulose: New perspectives for old polymers. Advances in Polymer Science, vol. 186, (2005), págs. 103-149.

[4] LEHMANN, C. G. Physiological Chemistry, vol. I, Blanchard & Lea, Philadelphia, 1855, pág. 267 ("Moreover, chloride of zinc converts cellulose first into a matter which is colored blue by iodine, then into sugar, and lastly into a humus-like substance").

[5] N. J. CAO, Q. XU, L. F. CHEN, Acid-hydrolysis of cellulose in zinc-chloride solution, APPLIED BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY 51-2 (1995) 21-28.

[6] P. L. RAGG, P. R. FIELDS, The development of a process for the hydrolysis of lignocellulosic waste, PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON SERIES A-MATHEMATICAL PHYSICAL AND ENGINEERING SCIENCES 321 (1561) (1987) 537-547.

[7] FLÈCHE, G.; HUCHETTE, M., Isosorbide - preparation, properties and chemistry. Starch / Stärke, vol. 38, n 1, (1986), págs. 26-30.

[8] STOSS, P.; HEMMER, R., 1,4:3,6-dianhydrohexytols. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, vol. 49 (1991), págs. 93-173.

[9] BOCK, K.; PEDERSEN, C.; THOGERSEN, H. Acid catalyzed dehydration of alditols. Part I - D-glucitol and D-mannitol. Acta Chemica Scandinavica B, vol. 35 (1981), págs. 441-449.

[10] MONTASSIER, C.; DUMAS, J.M.; GRANGER, P.; BARBIER, J. Deactivation of supported copper based catalysts during polyol conversion in aqueous phase. Applied Catalysis A: General, vol. 121 (1995), págs. 231-244.

[11] MONTASSIER, C.; MÉNÉZO, J.C.; NAJA, J.; GRANGER, P.; BARBIER, J.; SARRAZIN, P.; DIDILLON, B. Polyol conversion into furanic derivatives on bimetallic catalysts; nature of the catalytic sites. Journal of Molecular Catalysis, vol. 91 (1994), págs. 119-128

[12] MONTASSIER, MÉNEZO, J.C.; NAJA, J.; BARBIER, J.; DOMINGUEZ, J.M.; SARRAZIN, P.; DIDILLON, B. Preparation and characterization of copper based bimetallic catalysts. Journal of Molecular Catalysis, vol. 91 (1994), págs. 107-117

[13] DUCLOS, A.; FAYET, C.; GELAS, J. A simple conversion of polyols into anhydroalditols. Synthesis, octubre de 1994, págs. 1087-1090.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para convertir polisacáridos en un producto químico de plataforma, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
 - a) disolver polisacáridos en un hidrato de sal fundida inorgánica;
 - b) convertir los polisacáridos disueltos en monosacáridos;
 - c) convertir los monosacáridos en productos químicos de plataforma, comprendiendo dicha conversión la hidrogenación para formar un polioliol, pudiendo separarse fácilmente dichos productos químicos de plataforma a partir del hidrato de sal fundida inorgánica;
 - d) separar los productos químicos de plataforma a partir del hidrato de sal fundida inorgánica.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que un ácido soluble inorgánico está presente en el hidrato de sal fundida inorgánica durante la etapa b).
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de desde 50 hasta 150°C y una LHSV en el intervalo de desde 0,2 hasta 2 h⁻¹.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de desde 60 hasta 160°C, una presión de 1,0 a 20 MPa y una LHSV de 0,05 a 5 h⁻¹.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que durante la etapa c), tras la formación del polioliol, se aumenta la temperatura hasta el intervalo de 160 a 320°C para realizar la deshidratación del polioliol.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, mediante el cual se recircula sal fundida inorgánica recuperada en la etapa d) a la etapa a).
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho hidrato de sal fundida inorgánica se selecciona del grupo que consiste en los haluros de Zn, Ca y Li y mezclas de los mismos.
8. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que al menos el 50% del ácido soluble inorgánico se elimina antes de la etapa c).
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que está presente una sal de metal de transición en la disolución de sal fundida inorgánica en una razón molar de metal de transición con respecto a polioliol de desde 0,01 hasta 5.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el metal de transición se selecciona del grupo que consiste en Cu, Ni, Co, Fe, V y mezclas de los mismos.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación, preferiblemente seleccionado de un metal noble de la serie Ru, Rh, Pd y Pt o un metal de transición de la serie Cu, Cr, Co, Ni y Fe.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el catalizador de hidrogenación comprende un soporte seleccionado de carbono activado, óxido de aluminio, hidrotalcitas, silicatos, titanatos, circonatos y otros óxidos metálicos tales como SnO₂, Bi₂O₅, Sb₂O₅, MoO₃, WO₃, óxidos mixtos tales como SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-TiO₂, Al₂O₃-ZnO, SiO₂-ZrO₂, SiO₂-SnO₂, SiO₂-MoO₃, SiO₂-WO₃, sales metálicas tales como AlPO₄, FePO₄, Zn₃(PO₄)₂, Mg₃(PO₄)₂, Ti₃(PO₄)₄, Zr₃(PO₄)₄ y óxidos básicos tales como MgO, BeO, La₂O₃, CeO₂, Pr₂O₃, Nd₂O₃, SmO₂, ZrO₂.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa d) comprende poner en contacto el producto de reacción de la etapa c) con un disolvente hidrocarbonado a temperaturas superiores a 60°C o separar el producto de reacción de la etapa c) con un gas seleccionado de nitrógeno, aire y vapor de agua, o hervir vigorosamente o someter a destilación a vacío sin condensador el producto de reacción de la etapa c).
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, mediante el cual se convierte celulosa en sorbitol y/o anhidrosorbitol y dianhidrosorbitol (isosorbida), y/o mediante el cual se convierte

hemicelulosa en xilitol y/o anhidroxilitol.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, mediante el cual se convierte sacarosa en isosorbida e isomanida.

5

FIG. 1

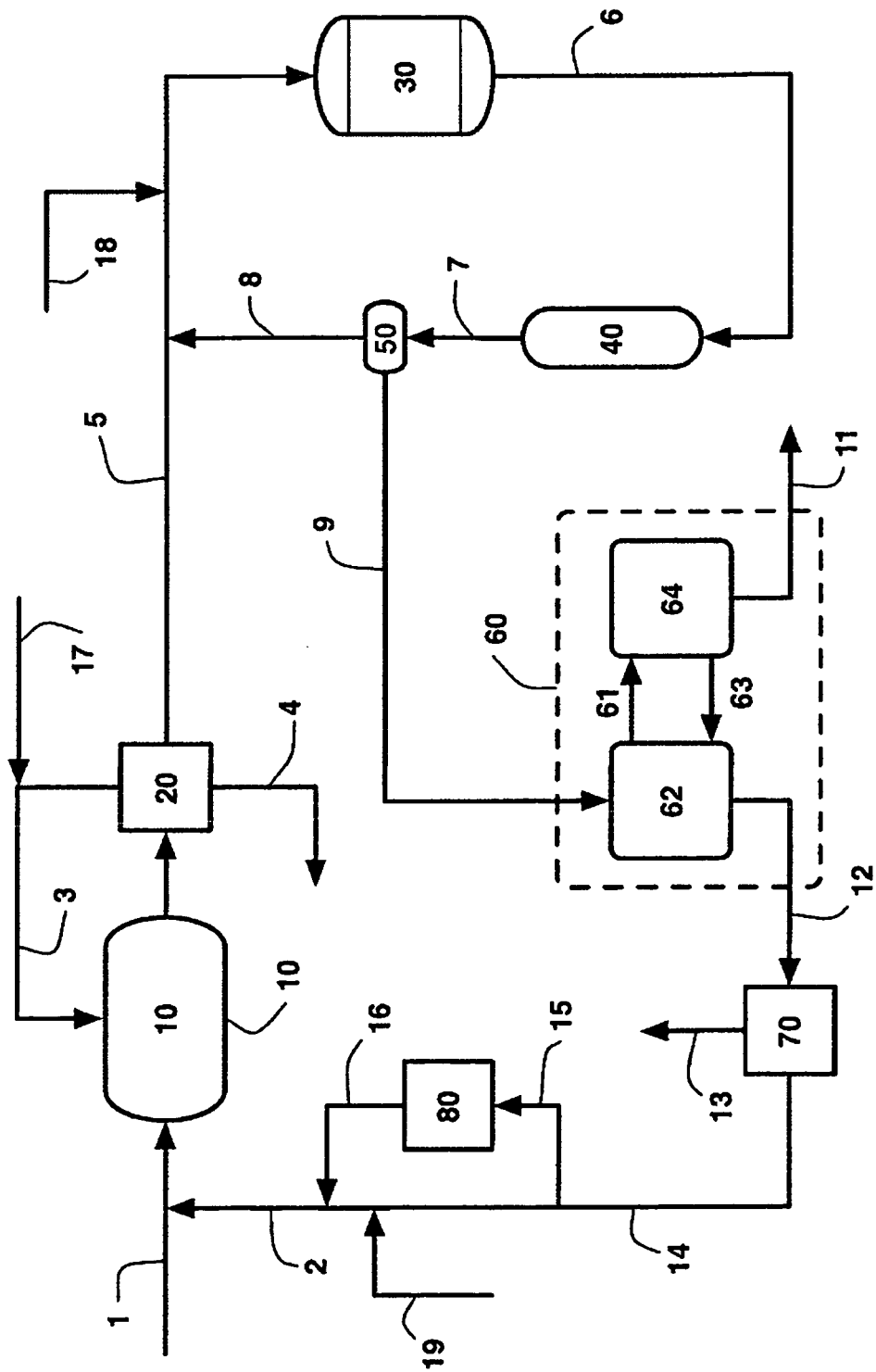


FIG. 2

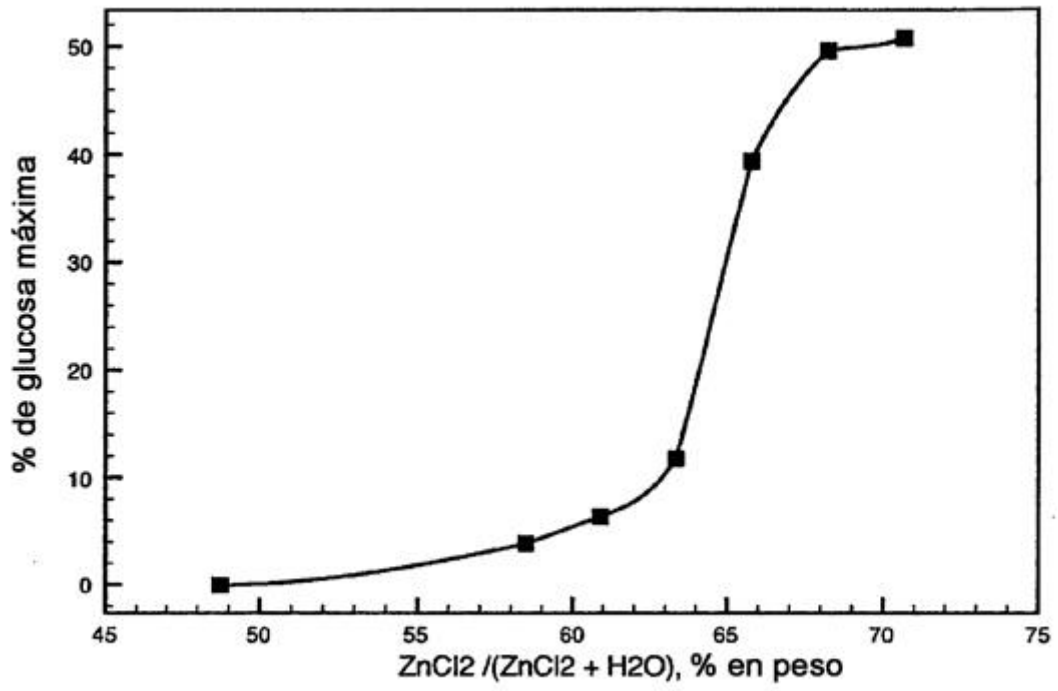
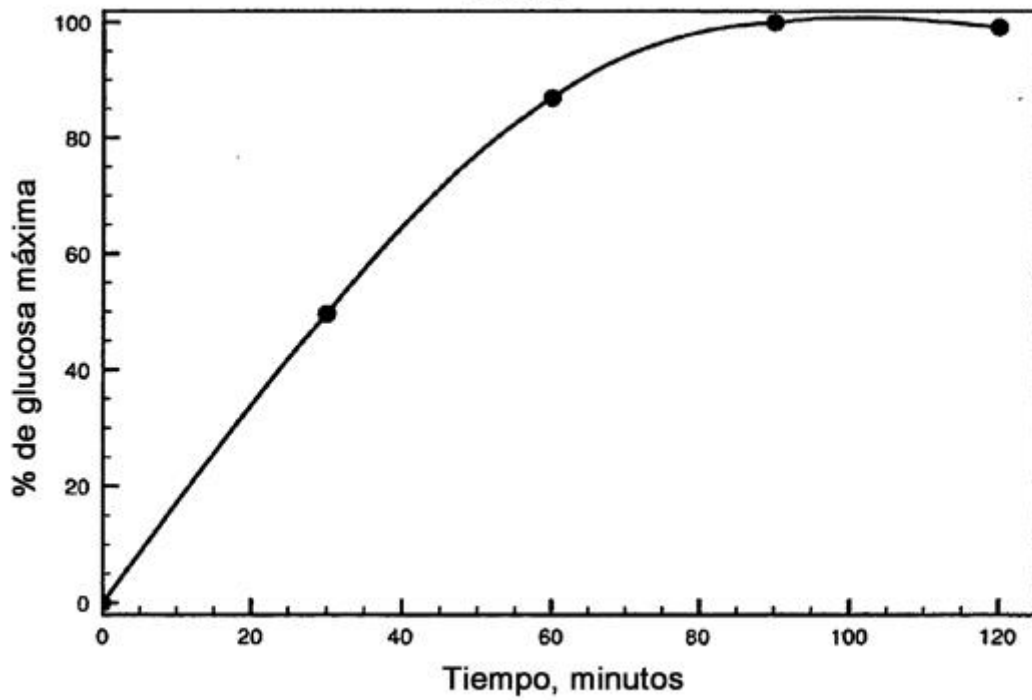


FIG. 3



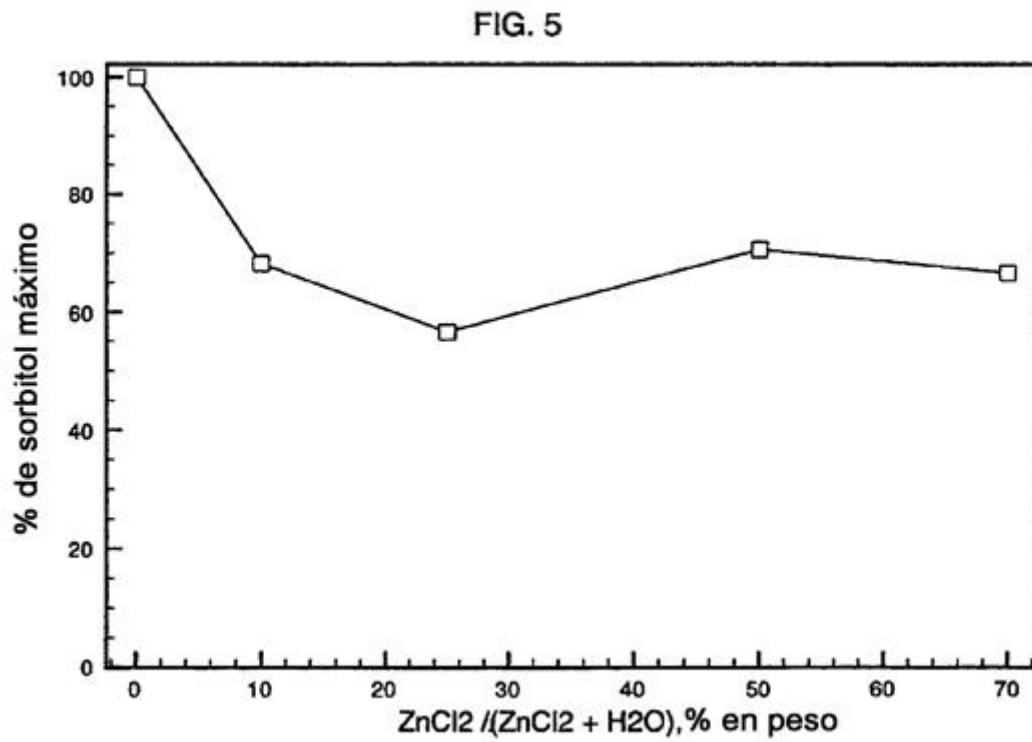
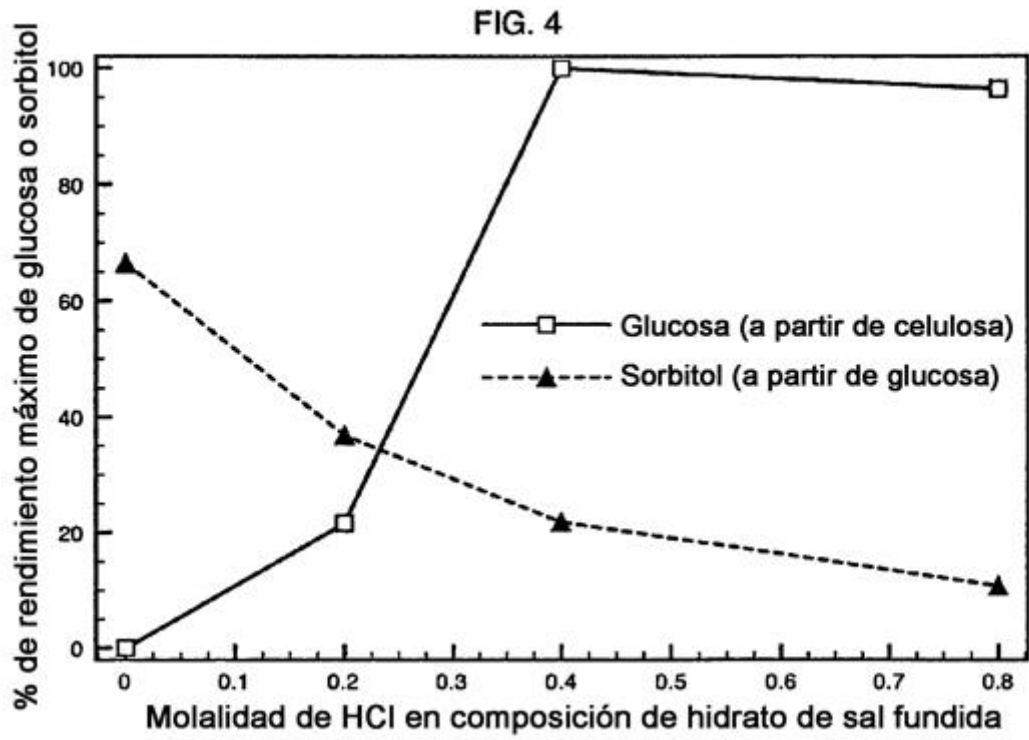


FIG. 6

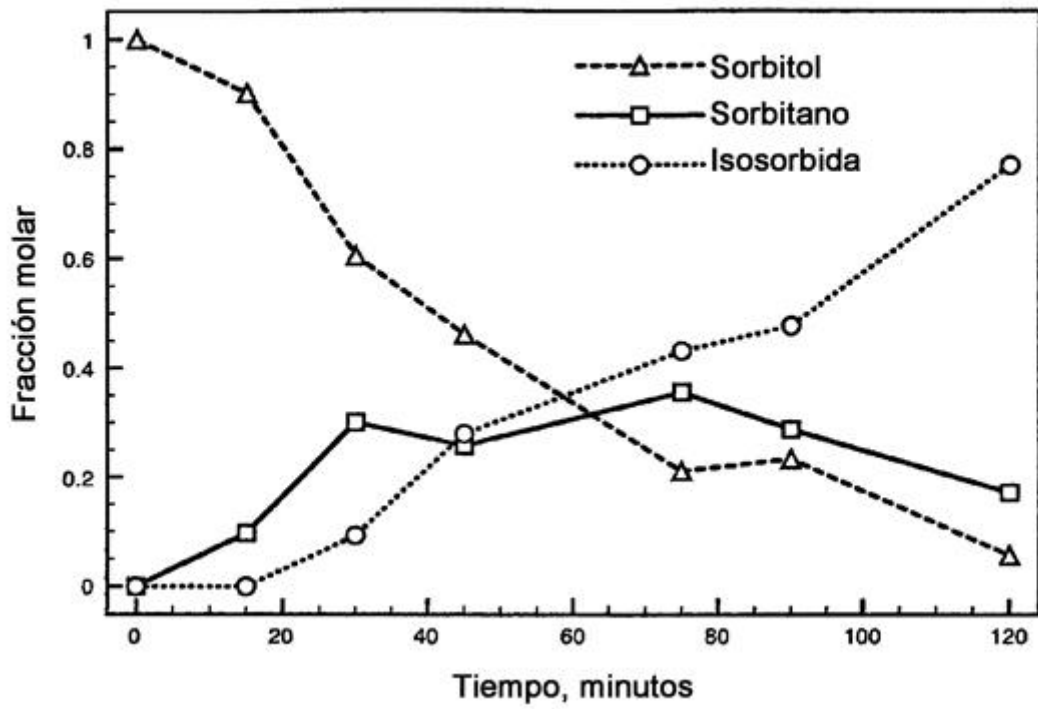


FIG. 7

