

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 497**

51 Int. Cl.:

B01D 15/20 (2006.01)

B01J 20/34 (2006.01)

C07H 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2009 E 09805873 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 2509694**

54 Título: **Purificación regenerativa de una corriente de biomasa pretratada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BONANNI, ANDREA y
MULE', MARIELLA

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 557 497 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

Purificación regenerativa de una corriente de biomasa pretratada

Campo

Esta memoria descriptiva se refiere al campo de la biomasa para procedimientos de fermentación.

5 Antecedentes

La preparación de una corriente de biomasa pretratada para favorecer la hidrólisis y la posterior fermentación se conoce bien en la técnica. Taherzadeh y Karimi (2007) "Enzyme-based Ethanol", *BioResources* 2(4), 707-738 analizan los diversos procedimientos de pretratamiento. En el procedimiento de pretratamiento, la biomasa se trata con presión alta, corriente o agua a alta presión, alta temperatura y se elimina algo de agua. Sin embargo, según estos autores, uno de los objetivos es evitar la formación de subproductos inhibidores. Sin embargo, en lugar de evitar su formación, podrían eliminarse. Existe por tanto la necesidad de eliminar económicamente los subproductos del pretratamiento de biomasa.

Rodrigues *et al.* (*Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 18, n.º 3, sept. 2001, págs. 299-3111) dan a conocer la eliminación parcial de ácido acético y furfural de hidrolizado hemicelulósico de bagazo de caña de azúcar mediante la adsorción sobre carbón activado.

Sumario

Esta memoria descriptiva da a conocer un procedimiento para eliminar al menos una parte del furfural y el ácido acético en una primera corriente compuesta por agua, al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en furfural y ácido acético, compuestos C5 y C6, dicho procedimiento comprende las etapas de puesta en contacto de la corriente con un medio de adsorción, que se ha puesto previamente en contacto, con una segunda corriente compuesta por los mismos componentes, y el medio de adsorción se ha regenerado exponiéndolo a condiciones sin estar en contacto con la segunda corriente, de manera que al menos el 70% del furfural y el ácido acético adsorbidos se han desorbido cada uno y al menos el 60% de los compuestos C5 y C6 permanecen adsorbidos sobre el medio. La primera y segunda corriente podrían ser la misma corriente.

Se da a conocer además que la regeneración se realiza elevando la temperatura del medio, que podría ser un carbono activado de forma esférica, hasta una temperatura en la que el ácido acético y el furfural se desorberán rápidamente y los compuestos C5 y C6 se desorberán lentamente durante un tiempo suficiente. Se da a conocer que puede regenerarse el medio de modo que al menos el 80% del furfural y el ácido acético adsorbidos se han desorbido cada uno y al menos el 80% de los compuestos C5 y C6 permanecen adsorbidos sobre el medio. Se da a conocer la reducción de la presión o vacío como una forma para regenerar el medio. También se da a conocer un gas inerte como posible estado de desorción.

También se da a conocer que la eliminación podría ir precedida por una etapa de concentración que elimina al menos el 20% en peso del agua en la primera corriente y que la etapa de eliminación o la etapa de concentración podría ir precedida por una etapa de eliminación de sólidos para eliminar al menos una parte de los sólidos de la primera corriente. También se da a conocer que la corriente puede diluirse con agua antes del tratamiento adicional.

Descripción

El procedimiento actúa sobre una biomasa pretratada en una corriente de biomasa pretratada.

La biomasa pretratada está compuesta por una corriente líquida que tiene un contenido en materia seca expresado en lo que se refiere a sólidos solubles y disueltos más agua y con presencia de compuestos orgánicos como azúcares y ácidos orgánicos.

La biomasa pretratada puede caracterizarse basándose en su contenido en agua, compuestos C5, C6, ácido acético, ácido fórmico y furfural. Los compuestos C5 totales de la composición son la suma de arabinano y xilano en la composición que incluye los monómeros, dímeros, oligómeros y polímeros de arabinosa y xilosa en el líquido y los sólidos de la composición. Los compuestos C6 totales en la composición es el contenido en glucano que incluye los monómeros, dímeros, oligómeros y polímeros de glucosa que pueden estar presente en el líquido y sólidos de las corrientes.

La biomasa pretratada habitualmente procede de una biomasa lignocelulósica o compuestos lignocelulósicos que se han pretratado por medio de un procedimiento en el que la biomasa, elegida como materia prima preferida que es habitualmente una biomasa vegetal con celulosa, hemicelulosas y lignina, se añade con agua o vapor de agua o productos químicos o una combinación de los mismos y se mantiene durante un tiempo determinado a una temperatura determinada para obtener la biomasa pretratada con un contenido en materia seca y una parte de agua.

El agua está presente habitualmente en forma de agua absorbida en la propia biomasa y en forma de agua libre. Los términos biomasa y agua se refieren al contenido en materia seca de la biomasa más todo el agua que incluye el

agua presente antes del pretratamiento y el agua adsorbida y el agua libre que se ha añadido durante el procedimiento de pretratamiento.

5 La corriente de biomasa pretratada se envía habitualmente a una etapa de separación en la que la corriente de biomasa líquida pretratada se separa a menudo en una forma líquida mediante una etapa de separación usando filtros, prensa o membrana o cualquier otro procedimiento que pueda separar y recoger una corriente líquida con un sólido seco compuesto por materia soluble más sólidos disueltos más agua. Este es un ejemplo de una corriente líquida de biomasa pretratada.

La corriente de biomasa pretratada y la corriente líquida de biomasa pretratada contienen algunos compuestos que son hidrolizables especies solubles en agua a partir de la hidrólisis de la porción seca de la biomasa.

10 Glucosa y xilosa son ejemplos de compuestos hidrolizados.

15 Durante la etapa de pretratamiento habitualmente se forman o se extraen otros compuestos orgánicos de la biomasa. Estos compuestos habitualmente se derivan de las partes de celulosa o de hemicelulosa o de lignina. En algunos casos, otros compuestos orgánicos están presentes en la corriente de biomasa pretratada debido a compuestos orgánicos como almidón o extractos en la materia prima de biomasa de entrada al procedimiento de pretratamiento. Estos compuestos orgánicos, tales como furfural, ácido fórmico y ácido acético, o al menos una parte de ellos, pueden separarse y recogerse en la corriente líquida de biomasa pretratada.

20 El procedimiento descrito a continuación ha podido eliminar uno o más compuestos orgánicos de interés como el ácido acético de la corriente de biomasa líquida pretratada mediante el uso de un medio adsorbente. El procedimiento minimiza la cantidad total de medio adsorbente necesario para alcanzar el nivel deseado de compuesto orgánico de interés y minimiza la pérdida total de azúcares u oligómeros o polímeros como glucosa y xilosa.

25 Además de adsorber las impurezas orgánicas de furfural y ácido acético, el medio adsorbente seleccionado puede regenerarse para eliminar las impurezas que todavía mantienen los compuestos C5 y C6 adsorbidos sobre el medio de modo que en el segundo uso y usos posteriores, sólo se adsorben las impurezas, o al menos se adsorbe una pequeña fracción de los compuestos C5 y C6.

El medio adsorbente puede ser un carbón activado o un polímero de alta superficie, tal como poliestireno con carbón activado. Estos medios poliméricos están disponibles de Blücher G.m.b.H, Alemania con el nombre comercial SARATECH®. La fabricación de estas partículas de carbón activado esféricas poliméricas de alta área superficial se describe en los documentos US 20060148645 y US 2008171648.

30 Aunque el procedimiento dado a conocer a continuación comprende una etapa de concentración, una etapa de adsorción y una etapa de regeneración, con filtración opcional, el procedimiento existe sin la etapa de concentración.

35 La etapa de concentración es para eliminar tanta agua como sea económicamente posible, sabiendo que se eliminarán muchos de los compuestos distintos de C5 y C6. La etapa de concentración puede realizarse con técnicas ya existentes y probablemente algunas de ellas ya se han inventado. Las técnicas de concentración típicas incluyen, pero no se limitan, a las seleccionadas del grupo que consisten en evaporadores, vacíos, destilaciones ultrarrápidas, destilaciones, centrífugas, ciclones e hidrociclones.

40 El valor mínimo de concentración de los compuestos orgánicos de interés, como el ácido acético o el furfural, es la concentración a la que un aumento diferenciado de concentración del propio componente orgánico no cambia la capacidad de adsorción del medio adsorbente para adsorber el compuesto orgánico de interés de la corriente de biomasa pretratada líquida de manera significativa. El valor mínimo de concentración se expresa habitualmente en lo que se refiere a la cantidad de material orgánico en la disolución y expresado de otra forma, es la concentración que debe tener el compuesto de interés tras la etapa de adsorción.

45 El procedimiento es muy específico puesto que depende del compuesto orgánico de interés, de la temperatura y de la concentración del compuesto orgánico de interés que va a eliminarse de la corriente de biomasa pretratada líquida.

El valor mínimo de concentración del compuesto orgánico de interés puede medirse añadiendo una pequeña cantidad diferenciada del propio compuesto orgánico y midiendo la variación de aumento de la capacidad adsorbente del medio adsorbente con respecto al compuesto orgánico de interés.

50 La condición de procedimiento preferida es la condición a la que una adición de una pequeña cantidad del compuesto orgánico de interés no cambia significativamente la capacidad del medio adsorbente para adsorber el compuesto orgánico de interés por unidad de tiempo y por unidad de medio adsorbente y a la misma temperatura constante.

Tras la etapa de concentración, la concentración del compuesto orgánico de interés en la corriente de biomasa pretratada líquida tras la etapa de concentración debe ser igual o superior a la concentración mínima del

componente orgánico de interés en la corriente de biomasa pretratada líquida con el fin de maximizar la capacidad adsorbente del medio adsorbente durante el procedimiento de adsorción.

5 Cuando la concentración del compuesto orgánico de interés es de manera que un pequeño aumento del compuesto orgánico de interés en la corriente de biomasa pretratada líquida cambia la capacidad adsorbente del medio para adsorber el compuesto orgánico de interés en una forma que es superior a una pequeña variación de capacidad adsorbente, el procedimiento de concentración concentrará la corriente de biomasa pretratada a un nivel de concentración del compuesto orgánico de interés superior que la concentración mínima del compuesto orgánico de interés al que un aumento de concentración del compuesto orgánico de interés no cambia la capacidad adsorbente del medio para adsorber el compuesto orgánico de interés en una forma que es superior a la propia pequeña variación.

10 Tal como se muestra en el experimento usando una muestra de 9 litros, se eliminaron 3 litros mediante rotaevaporación.

15 Tras la etapa de concentración, la corriente de biomasa líquida pretratada concentrada se somete a un procedimiento adsorbente en el que la composición se pone en contacto con al menos un medio de adsorción para eliminar al menos algunas de las impurezas orgánicas de interés.

20 El medio adsorbente se selecciona según su capacidad para regenerarse. Lo que se ha aprendido es que el medio adsorbente adsorberá las impurezas orgánicas así como una parte de los compuestos C5 y C6. Por tanto si fuera a usarse el medio una vez, podrían eliminarse las impurezas así como una parte del producto de interés. Aunque podría regenerarse el medio adsorbente, el medio regenerado todavía adsorbería los compuestos C5 y C6. Sin embargo, se ha descubierto que al menos algunos medios, cuando se regeneran, mantendrán los compuestos C5 y C6 adsorbidos al medio. Cuando se reutiliza el medio regenerado con los compuestos C5 y C6 todavía adsorbidos, el medio regenerado eliminará las impurezas de la disolución, pero eliminará muy poca cantidad de los compuestos C5/C6 de la disolución, si elimina alguno.

25 La regeneración del medio adsorbente se realiza habitualmente con técnicas industriales. En los ejemplos a continuación, el medio se calentó y los compuestos volátiles se desorbieron. El medio puede calentarse a vacío, calentarse con vapor de agua o agua caliente, u otra corriente caliente que separa el compuesto orgánico de interés más que los compuestos C5 y C6.

30 La etapa de regeneración se realiza habitualmente aumentando la temperatura del medio. También puede usarse un cambio de presión de la condición de presión del medio o el uso de una corriente de calor como agua caliente o vapor de agua u otro compuesto que pueda desorber los compuestos orgánicos de interés que se hace pasar a través del medio para regenerar el propio medio.

35 La regeneración puede comprender las condiciones de o que consisten en o que consisten esencialmente en mantener la temperatura, la presión y el tiempo u otra variable usada para regenerar el medio a un nivel superior al valor al que el compuesto orgánico de interés comienza a desorberse e inferior al valor al que el azúcar o el oligómero o el polímero tiende a desorberse.

40 La etapa de regeneración se realizará en estas condiciones de modo que al menos el 50% en peso de los compuestos C5/C6 permanezcan con el medio y más de al menos el 80% o el 90% en peso de los compuestos orgánicos distintos de C5 y C6 se eliminen del medio. Incluso es más preferido que al menos el 75% en peso de los compuestos C5/C6 permanezcan con el medio, siendo lo más preferido que más de al menos el 90% en peso de los compuestos C5/C6 permanezcan con el medio. El valor de compuestos C5/C6 no está asociado a la eliminación de los compuestos distintos de C5 y C6 eliminados del medio.

45 Por ejemplo, aunque se prefiere que al menos el 50% en peso de la cantidad total de compuestos C5 y C6 permanezcan con el medio, es más preferido que al menos el 60% en peso de la cantidad total de compuestos C5 y C6 permanezcan con el medio, siendo más preferido que al menos el 70% en peso de la cantidad total de compuestos C5 y C6 permanezcan con el medio, siendo incluso más preferido que al menos el 80% en peso de la cantidad total de compuestos C5 y C6 permanezcan con el medio, siendo lo más preferido que al menos el 90% en peso de la cantidad total de compuestos C5 y C6 permanezcan con el medio.

50 Para los compuestos distintos de C5 y C6 al menos el 50% en peso de la cantidad total de compuestos distintos de C5 y C6 se eliminan del medio, es más preferido que al menos el 60% en peso de la cantidad total de compuestos distintos de C5 y C6 se eliminen del medio, siendo más preferido que al menos el 70% en peso de la cantidad total de compuestos distintos de C5 y C6 se eliminen del medio, siendo incluso más preferido que al menos el 80% en peso de la cantidad total de compuestos distintos de C5 y C6 se eliminen del medio, siendo lo más preferido que al menos el 90% en peso de la cantidad total de compuestos distintos de C5 y C6 se eliminen del medio.

55 En interés de la especificidad, en el caso del furfural al menos el 50% en peso de la cantidad total del furfural se elimina del medio, es más preferido que al menos el 60% en peso de la cantidad total del furfural se elimine del medio, siendo más preferido que al menos el 70% en peso de la cantidad total del furfural se elimine del medio, siendo incluso más preferido que al menos el 80% en peso de la cantidad total del furfural se elimine del medio,

siendo lo más preferido que al menos el 90% en peso de la cantidad total del furfural se elimine del medio.

En el caso del ácido acético, al menos el 50% en peso de la cantidad total del ácido acético se elimina del medio, es más preferido que al menos el 60% en peso de la cantidad total del ácido acético se elimine del medio, siendo más preferido que al menos el 70% en peso de la cantidad total del ácido acético se elimine del medio, siendo incluso más preferido que al menos el 80% en peso de la cantidad total del ácido acético se elimine del medio, siendo lo más preferido que al menos el 90% en peso de la cantidad total del ácido acético se elimine del medio.

Esta etapa permite recuperar la capacidad de adsorber el compuesto orgánico de interés del medio adsorbente y minimizar la cantidad de azúcar que se adsorberá cuando el medio se use de nuevo tras la etapa de regeneración. Tras la regeneración, el medio regenerado se usa de nuevo para purificar más corriente de biomasa líquida pretratada.

Tras la etapa de adsorción, la corriente de biomasa líquida purificada puede procesarse adicionalmente.

Puesto que la corriente de biomasa líquida pretratada tendrá algunos sólidos, puede ser preferible separar los sólidos de la corriente antes de la concentración, pero lo más particularmente antes de poner en contacto con el medio de adsorción.

15 Parte experimental

Las tablas 1 y 2 a continuación establecen el valor de regeneración. En la tabla 1, se hizo pasar una corriente que contenía glucosa y xilosa a 1,385 y 3,01 g/dm³ respectivamente, sobre la cantidad de medio esférico obtenido de Blücher. Se indican la cantidad de medio usado en gramos por litro de corriente y el tiempo de exposición. Se indican la cantidad de compuestos C5 y C6 que permanecen en la disolución y el porcentaje adsorbido. Los datos en la tabla 1 son para el medio nuevo indicando una alta pérdida de xilosa.

TABLA 1 – MEDIO NUEVO, SIN REGENERACIÓN

MEDIO		GLUCOSA		XILOSA	
Cantidad (g/l)	Tiempo (min)	Cantidad líquido (g/dm ³)	% Absorbido (eliminado) por 100 g de medio	Cantidad líquido	% Absorbido (eliminado) por 100 g de medio
100	2	1,183	14,6	2,277	24,4
100	7	1,046	24,5	1,882	37,5
100	12	0,835	39,7	1,383	54,1
200	2	0,902	17,4	1,557	24,1
200	7	0,715	24,2	1,124	31,3
200	12	0,613	27,8	0,893	35,2
50	2	1,415	-4,33	2,664	23,0
50	7	1,312	10,54	2,443	37,8
50	12	1,221	23,7	2,206	53,4

En la tabla 2, se hizo pasar una corriente que contenía las mismas concentraciones de glucosa y xilosa a 1,385 y 3,01 g/dm³ respectivamente, sobre el mismo medio que en la tabla 1. Se indican la cantidad de medio usado en gramos por litro de corriente y el tiempo de exposición. Se indican la cantidad de compuestos C5 y C6 que permanecen en la disolución y el porcentaje adsorbido. Sin embargo, en este caso, el medio se ha usado una vez y luego se ha regenerado exponiéndolo a 150°C durante 20 minutos. El medio regenerado pudo adsorber más de las impurezas orgánicas, pero tal como se ha visto, la pérdida máxima fue del 7% por 100 g de medio para xilosa, o del 20% la pérdida de medio nuevo.

TABLA 2 – MEDIO, TRAS LA REGENERACIÓN

MEDIO		GLUCOSA		XILOSA	
Cantidad (g/l)	Tiempo (min)	Cantidad líquido (g/dm ³)	% Absorbido (eliminado) por 100 g de medio	Cantidad líquido	% Absorbido (eliminado) por 100 g de medio
100	2	1,437	-3,8	3,04	-1,0
100	7	1,427	-3,0	2,924	2,9
100	12	1,381	0,3	2,902	3,6
200	2	1,444	-2,1	2,895	1,9
200	7	1,364	0,8	2,78	3,8
200	12	1,286	3,6	2,598	6,8
50	2	1,448	-4,5	3,027	-0,6
50	7	1,396	-0,8	2,905	3,5
50	12	1,409	-1,7	2,891	4,0

Los valores negativos indican que algunos de los azúcares se desorbieron en la disolución.

5 La tabla 3 demuestra la capacidad del procedimiento para eliminar los contaminantes. Se concentró la disolución mediante vaporización durante 1,5 h a 55°C en múltiples etapas. En cada etapa, se redujeron 1,5 l hasta 1,0 l correspondiendo con una reducción de volumen del 33%. Se trató la disolución concentrada en un matraz con agitador que contenía una disolución 100 g/l de medio adsorbente SARATECH® tipo microporoso (mismo medio que en las tablas 1 y 2) durante 10 minutos. Volvió a diluirse la disolución con agua desmineralizada para realizar el análisis de modo que pudieran obtenerse las concentraciones y las pérdidas de manera comparable.

TABLA 3 – ELIMINACIÓN EN CADA ETAPA

	Comenzar disolución	Tras conc. del 33% en peso, eliminación	Eliminación a través de evap.	Tras tratamiento con resinas Bluecher en modo discontinuo durante 10 min	Disolución tras tratamiento con resinas Bluecher en modo discontinuo durante 10 min	Rendimiento de eliminación de adsorción	Rendimiento de eliminación total: adsorción + evap.
ID	g/l	g/l	% de cantidad de partida	g/l	g/l	% de cantidad concentrada	% de cantidad de partida
Glucosa	1,524	2,255	-1,5%	1,75	1,1655	-22%	-23,5%
Xilosa	3,1388	4,571	-3,0%	3,319	2,210454	-27%	-29,6%
Glicerol							
Ácido fórmico	0,856	1,287	0,1%	0,977	0,650682	-24%	-24,0%
Ácido acético	4,923	6,645	-10,1%	2,7	1,7982	-59%	-63,5%
5 HMF	0,315	0,472	-0,2%	0,00022	0,000147	-100%	-100,0%
2-Furfural	0,0915	0,0033	-97,6%		0,000	-100%	-100,0%
Vol. de líquido	1 litro	10		10			
Masa seca		0,8201		0,7711			

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para eliminar al menos una parte del furfural y el ácido acético en una primera corriente compuesta por agua, compuestos C5, compuestos C6, y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acético y furfural, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de poner en contacto la corriente con un medio de adsorción que se ha puesto en contacto previamente con una segunda corriente compuesta por los mismos componentes y el medio de adsorción se ha generado exponiéndolo, sin estar en contacto con la segunda corriente, a condiciones tales que al menos el 70% del furfural y el ácido acético adsorbidos se han desorbido cada uno y al menos el 60% de los compuestos C5 y C6 permanecen adsorbidos sobre el medio, en el que los compuestos C5 totales son la suma de arabinano y xilano en la composición que incluye los monómeros, dímeros, oligómeros y polímeros de arabinosa y xilosa en el líquido y los sólidos de la composición, y los compuestos C6 totales son el contenido en glucano que incluye los monómeros, dímeros, oligómeros y polímeros de glucosa que pueden estar presentes en el líquido y los sólidos de la corriente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las corrientes primera y segunda son la misma corriente.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la exposición para la regeneración se realiza elevando la temperatura del medio hasta una temperatura a la que el ácido acético y el furfural se desorberán rápidamente y los compuestos C5 y C6 se desorberán lentamente durante un tiempo suficiente de modo que al menos el 80% del furfural y el ácido acético adsorbidos se han desorbido cada uno y al menos el 80% de los compuestos C5 y C6 permanecen adsorbidos sobre el medio.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la exposición para la regeneración se realiza reduciendo la presión.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa de eliminación va precedida por una etapa de concentración que elimina al menos el 20% en peso del agua en la primera corriente.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que cada etapa va precedida por una etapa de eliminación de sólidos para eliminar al menos una parte de los sólidos de la primera corriente.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la regeneración usa un gas inerte en contacto con el medio de adsorción.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la corriente de biomasa líquida purificada se diluye con agua antes del procesamiento adicional.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el medio de adsorción es un medio polimérico esférico con carbono activo.