(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 581 556**

(51) Int. CI.:

C13K 13/00 (2006.01)
C07H 1/06 (2006.01)
C07H 1/08 (2006.01)
C13K 1/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2013 E 13702209 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2807175**

(54) Título: **Procedimiento para recuperar sacáridos de la mezcla de reacción de hidrólisis de celulosa**

(30) Prioridad:

27.01.2012 EP 12152966

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.09.2016

(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:

TSCHENTSCHER, ROMAN;
MENEGASSI DE ALMEIDA, RAFAEL;
CARUCCI, JOSÉ RAFAEL HERNÁNDEZ;
VAN DEN BERGH, JOHAN y
MOULIJN, JACOB ADRIAAN

(74) Agente/Representante:

MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María

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 recuperar sacáridos de la mezcla de reacción de hidrólisis de celulosa

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La invención se refiere generalmente a la recuperación de oligo y monosacáridos de una mezcla de reacción que resulta de una reacción de hidrólisis de celulosa, y más particularmente a la recuperación de oligo y monosacáridos de un medio de reacción que comprende un hidrato de sal fundida inorgánica.

2. Descripción de la técnica relacionada

En vista de las preocupaciones medioambientales, existe una necesidad de productos químicos de plataforma y combustibles a partir de recursos renovables tales como biomasa. La celulosa es el constituyente principal de la biomasa lignocelulósica (habitualmente dentro del 40 - 50% en peso), siendo los otros hemicelulosa, lignina, cenizas y otros compuestos extraíbles. La celulosa es un polímero de glucosa (siendo la celobiosa la unidad de repetición), y la hemicelulosa es un polímero en su mayoría de pentosas (principalmente xilosa). Entre otros, la glucosa y xilosa se consideran monosacáridos intermedios deseables. Tales monosacáridos pueden convertirse en combustibles y productos químicos de plataforma con procedimientos conocidos, tales como fermentación para dar etanol.

Un modo particularmente deseable de obtener glucosa es mediante la hidrólisis de celulosa. Las patentes estadounidenses US 647.805 y US 607.091 describen tales procedimientos de hidrólisis, siendo el primero una hidrólisis con ácido concentrado y la segunda una hidrólisis con ácido diluido. Los procedimientos de hidrólisis con ácido diluido tienen menores rendimientos, pero no necesitan mucho procesamiento adicional (retirada del ácido) para separar o usar glucosa. Por otro lado los procedimientos con ácido concentrado tienen rendimientos superiores pero dificultades en la recuperación de azúcar y la separación del ácido.

La celulosa tiene una naturaleza recalcitrante a la que no puede accederse fácilmente para hidrolizarse o derivatizarse. Esto puede sortearse mediante el hecho de que determinadas sustancias pueden disolver la celulosa y hemicelulosa. Heinze y colaboradores proporcionan una visión general de la tecnología de disolución de celulosa para derivatización (Heinze *et al*., 2001; El Seoud *et al*., 2005). La celulosa (y hemicelulosa) se disuelven fácilmente en algunos haluros de metal concentrados, como haluros de zinc (documento US 257.607). Se conocen otros agentes de disolución (o al menos hinchamiento), pero no se limitan a, H_2SO_4 concentrado, SO_2, HCl concentrado (HCl > 39% en peso), H_3PO_4 (concentrado o en mezcla con P_2O_5), ácido nítrico concentrado, haluros de litio, calcio y magnesio, cloruro de litio / N,N-dimetilacetamida, N-óxido de N-metilmorfolina, cadoxeno (monóxido de cadmio / etilendiamina), agentes de hinchamiento cáusticos de metales de quelación, líquidos iónicos de cationes orgánicos tales como hexafluorofosfato o cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, disoluciones de LiOH o NaOH/urea, amoniaco, NH_3/NH_4SCN.

Más particularmente, pueden usarse disoluciones de ácido sulfúrico (desde el 60 hasta el 77% de H_2SO_4) y ácido clorhídrico con al menos el 39% en peso de HCl o mezclas de HCl y otros ácidos inorgánicos, para disolver celulosa y precipitarla posteriormente, tal como enseñan las patentes estadounidenses US 1.082.490 y US 1.141.510 y US 1.218.954 y US 1.242.030. Esta precipitación o coagulación se emplea para obtener celulosa con diferentes propiedades o derivatizar para dar compuestos tales como acetato de celulosa.

La disolución de celulosa (y hemicelulosa) se usa también para potenciar los rendimientos en la hidrólisis para dar monosacáridos. La patente estadounidense 1.544.149 enseña el uso de HCl concentrado (con al menos el 39% en peso) para obtener azúcares a partir de biomasa (serrín). El HCl concentrado hidroliza y lixivia los azúcares a la disolución de ácido. Esta disolución de ácido y azúcar se pone en contacto adicionalmente con diferentes lotes de biomasa, enriqueciendo el contenido en azúcar de la disolución de hidrolizado hasta más del 50% en peso. De manera similar, también puede usarse H_2SO_4, tal como enseñan los documentos US 1.917.539 y US 1.964.646. Otras solicitudes publicadas tales como US 2010/0024810 enseñan el uso de una mezcla de ácido fosfórico y sulfúrico concentrado para efectuar la disolución y terminar la hidrólisis de celulosa y hemicelulosa tras la dilución. No se facilita ningún método de separación de glucosa y xilosa de la disolución ácida.

Otros procedimientos se aprovechan de los agentes de hinchamiento o disolución para hidrolizar celulosa. La patente estadounidense US 4.018.620 enseña el uso de una mezcla de $CaCl_2$ y HCl para convertir lignocelulosa en monosacáridos. De manera similar, la patente estadounidense US 4.713.118 enseña el uso de haluros de Li, Mg y Ca con HCl añadido al menos 1 molar para efectuar la disolución e hidrólisis de celulosa.

La patente estadounidense US 4.058.411 enseña el uso de una etapa de hinchamiento/disolución de H_3PO_4, con precipitación de celulosa adicional para recuperar el ácido. Precipita la celulosa mediante el uso de tetrahidrofurano, que puede disolver el ácido fosfórico pero no la celulosa. Entonces se hidroliza la celulosa más fácilmente usando ácidos o enzimas.

La patente estadounidense US 4.265.675 enseña el uso de una mezcla de hinchamiento cáustica/de metal de quelación para disolver celulosa, precipitándola e hidrolizando adicionalmente la celulosa con ácido o enzima. De manera similar, el documento US 4.174.976 enseña el uso de otro agente de disolución, cadoxeno, con precipitación adicional de celulosa, e hidrólisis con ácido o enzimática.

Las patentes estadounidenses US 4.266.981 y US 4.281.063 usan el mismo protocolo de disolución y precipitación adicional de celulosa para hidrólisis enzimática con recuperación del disolvente, pero con una etapa inicial de hidrólisis de hemicelulosa usando ácido diluido.

La patente estadounidense US 4.452.640 de Chen enseña el uso de disolución de $ZnCl_2$ (preferiblemente desde el 65 hasta el 75% en peso) para efectuar la disolución de celulosa y una primera hidrólisis parcial para dar oligómeros (o celodextrinas), y una etapa de hidrólisis posterior, diluyendo la disolución con una disolución con agua o ácida (HCl) para diluir $ZnCl_2$ y efectuar la hidrólisis final para dar glucosa, con rendimientos cercanos y por encima del 90%. Chen enseña que la glucosa se degradaba significativamente en presencia de medio de $ZnCl_2$ ácido concentrado, por tanto es necesario un procedimiento de 2 etapas. Chen enseña que no era posible alcanzar un alto rendimiento de glucosa en $ZnCl_2$ concentrado, haciendo la dilución de la disolución obligatoria. Los autores usaron temperaturas en el intervalo de 70 a 180ºC, preferiblemente desde 100 hasta 145ºC. Los autores emplearon un analizador de glucosa para analizar los hidrolizados, y por tanto analizaron solo la cantidad de glucosa en los productos y no los dímeros y oligómeros.

Los mismos inventores reivindican la patente estadounidense US 4.525.218 posterior que los productos de la primera hidrólisis incompleta en el medio de disolución (celodextrinas) deben separarse adicionalmente por completo del medio de disolución ácido de $ZnCl_2$ antes de la formación de cualquier monómero (glucosa), mediante la precipitación de los oligómeros usando un (anti)disolvente tal como acetona, éter, metanol o etanol.

Un problema general en tales procedimientos es la separación del ácido concentrado y/o medio de disolución de los monosacáridos deseados finales. Puede evitarse simplemente el problema deteniendo la hidrólisis en productos intermedios más grandes (oligómeros), tal como se describe en los documentos US 4.525.218 y US 4.452.640, o simplemente precipitando la celulosa para efectuar hidrólisis diluida o enzimática. La celulosa precipitada se separa fácilmente, de modo que el disolvente no interfiere con etapas adicionales de procedimiento tales como fermentación para dar etanol. O puede intentarse separar los monosacáridos deseados finales de la disolución ácida.

Se sabe desde hace mucho tiempo que la glucosa presenta baja solubilidad a temperatura ambiental en metanol y etanol (documentos US 247.957 y 247.958) y la adición de tales disolventes a disoluciones de glucosa puede efectuar su precipitación.

La capacidad de algunos disolventes para precipitar monosacáridos y también disacáridos se usa en la industria del azúcar. La patente estadounidense US 1.776.819 enseña el uso de una disolución de ácido acético y acetato de alquilo (o alcohol) para precipitar sacarosa de melazas. La patente estadounidense US 2.943.004 enseña que puede extraerse sacarosa con alcoholes a temperaturas superiores y precipitarse tras el enfriamiento. La patente estadounidense US 2.000.202 enseña un procedimiento de recuperación de sacarosa de melazas agotadas usando una primera etapa de retirada de ácidos (con un disolvente orgánico no para azúcar tal como acetato de etilo más el 95% de EtOH y H_2SO_4), seguido por la etapa de retirada de azúcar (usando del 80 al 90% de EtOH) y una precipitación final de azúcar mediante vaporización de EtOH. Esta patente muestra que un disolvente malo para sacáridos tal como EtOH puede convertirse en un disolvente para azúcar mediante la adición de agua.

En la patente estadounidense US 1.863.654 se hidroliza madera con HCl, que se retira en gran medida de la glucosa mediante secado por pulverización. Una cantidad importante de HCl permanece todavía en el sólido, que se extrae con una mezcla del 95% en peso de EtOH y benceno. El benceno reduce adicionalmente la solubilidad del azúcar en alcohol y aumenta la capacidad de absorción de HCl.

La patente estadounidense US 1.917.539 enseña que pueden precipitarse productos de hidrólisis de celulosa mediante la adición de 50 partes de dimetil éter a 60 partes de un hidrolizado (obtenidas 10 partes de celulosa, 50 partes de H_2SO_4 concentrado).

La patente estadounidense US 1.964.646 enseña que pueden precipitarse productos de hidrólisis de celulosa mediante la adición de acetona al hidrolizado. La acetona es un disolvente para H_2SO_4 pero no para productos de hidrólisis. La patente menciona el uso de dos partes de ácido con del 65 al 80% en peso de H_2SO_4 a cada parte de madera, y la adición final de 2 partes de acetona a cada parte de ácido.

La patente estadounidense US 2.450.717 enseña el uso de EtOH para precipitar glucosa de disoluciones concentradas.

La patente estadounidense US 2.465.347 enseña la hidrólisis de biomasa mediante licuefacción con agua caliente. Después de la hidrólisis, pueden añadirse acetona, éteres, alcoholes alifáticos y mezclas, desde 2 hasta 7 veces,

preferiblemente 4 veces el hidrolizado para precipitar azúcares C5 y C6 (pentosas y hexosas).

La patente estadounidense US 4.772.334 enseña la hidrólisis de goma arábiga para obtener el monosacárido ramnosa. La ramnosa se retira del hidrolizado mediante de 5 a 20 partes de un disolvente polar tal como acetona, acetonitrilo, etanol, isopropanol.

Otros monosacáridos tales como fructosa pueden recuperarse de una mezcla de sacáridos mediante la precipitación tras el contacto con disolventes orgánicos. Las patentes estadounidenses US 4.643.773 y US 4.724.006 enseñan la concentración de una disolución de fructosa y glucosa hasta no más del 15% de agua y el mezclado de tal disolución con mezclas de etanol e isopropanol para efectuar la precipitación de fructosa principalmente pura.

También pueden recuperarse pentosas independientemente de hexosas en la hidrólisis de biomasa. La fracción de hemicelulosa puede hidrolizarse a una rigurosidad más baja que la celulosa, produciendo principalmente xilosa entre otras pentosas y algunas hexosas. La patente estadounidense US 3.784.408 enseña la hidrólisis de la parte de hemicelulosa de la biomasa, secando hasta del 5 al 15% de contenido en agua final y precipitación adicional de principalmente pentosas mezclando con metanol. Son necesarias al menos 0,5 partes de metanol por cada parte de hidrolizado. La patente estadounidense US 5.340.403 también muestra que la cantidad de agua en el hidrolizado debe ser menor del 40%, preferiblemente desde el 20 hasta el 40%, de lo contrario no precipitan cantidades significativas de xilosa tras la adición de etanol a la mezcla. La patente estadounidense US 3.639.171 enseña que puede extraerse xilosa en primer lugar (por ejemplo del licor negro de la pulpación de la biomasa) mediante isopropanol a temperaturas no superiores a 60ºC, el disolvente puede recuperarse mediante separación de fases a temperatura inferior (5ºC) y la xilosa puede precipitarse mediante la adición de etanol.

En general es necesario tener una disolución concentrada (menos agua) para efectuar la precipitación de sacáridos cuando se ponen en contacto con un disolvente orgánico. La patente estadounidense US 6.802.977 enseña el contacto de disoluciones de sacárido concentradas (tales como melazas de soja) con disolventes tales como etanol para recuperar sacáridos precipitados.

Se conocen en la técnica otras maneras de recuperación de los sacáridos mediante el uso de disolventes, que no implican precipitación de los sacáridos, tales como:

La patente estadounidense US 3.173.908 enseña un método de fraccionamiento de polisacáridos acuosos con diferentes grados de polimerización poniendo en contacto el líquido con una fase orgánica miscible en agua en un dispositivo de contacto de extracción líquido-líquido. Los denominados disolventes orgánicos miscibles en agua de la invención incluyen éteres cíclicos tales como dioxano y tetrahidrofurano, cetonas tales como acetona, propanona y similares y alcanoles inferiores con de 1 a 4 átomos de C, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, t-butanol. Los sacáridos de grado de polimerización superior permanecen en la fase acuosa inferior y los sacáridos de grado de polimerización inferior se recuperan en la fase ligera, superior. No precipitan sacáridos en el dispositivo de contacto.

Las patentes estadounidenses US 2.022.093 y US 2.022.824 aplican un concepto similar de concentración de sacáridos en un sistema bifásico, usando respectivamente el uso de isopropanol para recuperar compuestos distintos de azúcares, y el uso de una mezcla de etanol e isopropanol para concentrar los compuestos distintos de sacáridos en la fase rica en isopropanol.

El mismo inventor enseña posteriormente, en el documento US 2.109.503, que varios no disolventes de sacáridos pueden convertirse en disolventes aplicando una presión de NH_3. Esto se usa para extraer los sacáridos de una disolución acuosa. Las fases se separan, y los sacáridos precipitan posteriormente mediante la disminución de la presión de amoniaco, que vuelve los sacáridos insolubles. La patente estadounidense US 2.829.985 también enseña el uso de amoniaco mezclado con disolventes orgánicos para recuperar el disacárido sacarosa, que posteriormente precipita cuando se retira el amoniaco. Los disolventes orgánicos dados a conocer son alcanoles, dioles, cetonas, formamida, dimetilformamida, mezclas de estos disolventes, o al menos uno de dichos disolventes mezclado con un hidrocarburo aromático.

Las tecnologías de recuperación de sacáridos e hidrólisis mencionadas anteriormente usan la precipitación de sacáridos o polisacáridos como modo de recuperación de los productos de hidrólisis a partir del hidrolizado. Otras posibles maneras conocidas en la técnica de separación de los sacáridos es mediante recuperación del ácido a partir de la disolución de hidrolizado, dejando el azúcar en la disolución acuosa.

La patente estadounidense US 4.237.110 enseña el contacto de un hidrolizado de celulosa HCl con alcanoles C5 a C9, extrayendo el HCl y dejando los sacáridos en la disolución acuosa. El HCl puede recuperarse entonces para usarse de nuevo en la etapa de hidrólisis.

La patente estadounidense US 4.608.245 enseña el uso de alcanoles C4 a C7 para extraer H_2SO_4 de un hidrolizado, quedando los sacáridos en la disolución acuosa. La disolución de alcanol - H_2SO_4 se pone en contacto adicionalmente con un segundo disolvente tal como benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, cloroformo y éter,

con el fin de tener 2 fases, una rica en el alcanol y el segundo disolvente, y la otra rica en H_2SO_4. Por tanto pueden separarse los dos disolventes y el ácido y reutilizarse en el procedimiento.

La patente estadounidense US 6.007.636 enseña el uso de un disolvente para efectuar la precipitación de celulosa y hemicelulosa despolimerizadas (mezcla de sacáridos tales como glucosa y xilosa y oligómeros de diferentes grados de polimerización) de un hidrolizado ácido acuoso. El hidrolizado debe contener desde el 10 hasta el 40% en peso de agua. El disolvente procede de una etapa de extracción en contracorriente previa usada para retirar la mayoría de la mezcla ácida de los sacáridos precipitados. El ácido puede retirarse adicionalmente del líquido ácido mediante otro disolvente, y los sólidos insolubles en agua pueden separarse de los sacáridos precipitados mediante adición de agua. Ácidos o medios de disolución reivindicados para efectuar la hidrólisis son HCl, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, sulfatos inorgánicos y haluros tales como $ZnCl_2$ y combinaciones de los mismos. No se reivindica ningún disolvente de precipitación específico pero se usan acetona y etanol en los ejemplos.

La patente estadounidense US 6.258.175, del mismo inventor, enseña el uso de ácido sulfúrico concentrado como medio de hidrólisis, y etanol para efectuar la precipitación de todos los sacáridos resultantes. El etanol y el ácido sulfúrico concentrado se separan mediante destilación y se devuelven a las etapas de precipitación e hidrólisis. En una de las realizaciones, la glucosa formada en la etapa de precipitación se fermenta para dar etanol. La conversión de celulosa en glucosa no es completa.

Junto con los ácidos de los hidrolizados como en las patentes comentadas anteriormente, también es posible recuperar otro medio de disolución, tal como haluros de metal usados para la disolución de celulosa, a partir del hidrolizado. Se conocen en la técnica maneras de recuperación de sales de metal de disoluciones acuosas, conocidas como campo de hidrometalurgia. Medios conocidos de recuperación de sales son extracciones con disolvente, intercambio iónico, electrólisis y precipitación.

La patente estadounidense US 4.631.176 y la patente estadounidense US 3.441.372 y la patente estadounidense US 3.446.720 enseñan maneras de recuperación de $ZnCl_2$ de disoluciones acuosas. Puede extraerse cloruro de zinc mediante agentes de extracción orgánicos conocidos en la técnica, tales como fosfato de tributilo, aminas primarias, secundarias y terciarias y sales de amina cuaternaria, separándose el agente de extracción cargado con agentes de separación orgánicos tales como etilenglicol, propilenglicol, furfural.

La patente estadounidense US 7.407.643 enseña la concentración de cloruro de zinc mediante la adición de un disolvente polar orgánico que tiene nitrilo olefínicamente insaturado tal como trans-3-pentenonitrilo.

Las patentes estadounidenses 4.257.914 y 4.136.056 y 4.081.400 enseñan la recuperación de cloruro de zinc fundido mediante incineración y condensación del haluro de zinc vaporizado.

La patente estadounidense US 4.105.747 enseña la separación de cloruros de metal tales como cloruro de zinc de una disolución acuosa mediante disolución en un disolvente orgánico y contacto con tamices moleculares de tamaños de poro suficientes para excluir cloruros de metal y las moléculas de disolvente pero no agua.

Las patentes estadounidenses 3.287.086 y 2.285.573 enseñan que pueden complejarse reversiblemente haluros de metal con amoniaco y precipitado, y todos los compuestos complejos pueden convertirse de vuelta en haluros de metal y amoniaco mediante calentamiento.

Otras patentes enseñan maneras de evitar el uso de disolventes para retirar el ácido del hidrolizado.

La patente estadounidense US 5.868.851 enseña que con hidrolizados que contiene determinadas composiciones de un ácido H_2SO_4 y glucosa, es posible formar una fase de precipitado de glucosa diferente que contiene prácticamente toda la glucosa. Los tiempos para efectuar la precipitación son de al menos 5 h.

La patente estadounidense US 2010/0126501 evita el uso de ácidos solubles clásicos en la hidrólisis mediante el uso de heteropoliácidos que forman un estado pseudofundido tras la adición de algo de agua. Terminada la hidrólisis, se retira el agua y precipitan el ácido y los sacáridos. Tras la adición de etanol u otros disolventes adecuados, sólo se solubiliza el heteropoliácido, recuperándose los sacáridos.

Otras patentes enseñan maneras de separar la biomasa en sus constituyentes con el fin de procesarlos adicionalmente por separado.

La solicitud de patente estadounidense US 2010/0196967 enseña el uso de dos líquidos iónicos para efectuar el fraccionamiento de celulosa y lignina. Un primer líquido iónico disuelve la biomasa, añadiéndose un segundo líquido iónico que es inmiscible con el primer líquido iónico pero no puede disolver celulosa. La celulosa se separa como un precipitado y la lignina se recupera mediante acidificación del líquido iónico hasta que precipita. La celulosa puede hidrolizarse adicionalmente mediante ácidos para producir glucosa fermentable.

Otras maneras de fraccionamiento de la biomasa en sus constituyentes se conocen en la técnica y la mayoría

implican la hidrólisis de hemicelulosa como primera etapa. Hidrólisis con ácido diluido, explosión de vapor, explosión de fibra de amoniaco (AFEX), tratamiento con agua caliente líquido, pulpación con disolventes orgánicos (ejemplo, etanol caliente para disolver lignina), hidrólisis alcalina, el uso de líquidos iónicos son procedimientos conocidos en la técnica[1] [2]. Se usan habitualmente para preparar celulosa despolimerizada más fácilmente en hidrólisis enzimática.

[1] Biomass and Bioenergy, 28(4), 384-410. doi:10.1016/j.biombioe.2004.09.002

[2] Hamelinck, C., van Hooijdonk, G., & Faaij, A. (2005). Ethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short-, middle- and long-term. Biomass and Bioenergy, 28(4), 384-410. doi:10.1016/j.biombioe.2004.09.002

La solicitud de patente estadounidense US 2009/0229599 reivindica el uso de una etapa de disolución de celulosa usando ácido polifosfórico, el uso de un disolvente para la disolución de lignina, la precipitación de celulosa y hemicelulosa y posteriormente la recuperación del disolvente por medio de vapor, vacío o combinación de los mismos. La celulosa y hemicelulosa amorfas pueden hidrolizarse posteriormente más fácilmente. Disolventes reivindicados para efectuar la deslignificación y precipitación de celulosa y hemicelulosa son etanol con el 80% de agua o CO_2, SO_2, O_3, y mezclas.

La solicitud de patente estadounidense US 2010/0170504 del mismo inventor reivindica el uso de una etapa de disolución de celulosa usando ácido polifosfórico, una etapa de precipitación usando acetona como disolvente, un segundo disolvente para disolver lignina y un tercer disolvente para precipitar celulosa y recuperar sacáridos de hemicelulosa. Son necesarias varias etapas de recuperación de disolventes para cada disolvente usado, y es necesaria una etapa adicional de hidrólisis de celulosa.

Se conocen en la técnica varias maneras para transformar las porciones de celulosa y hemicelulosa de la biomasa en sus azúcares constituyentes. La degradación de monosacáridos durante la hidrólisis con ácido, los tiempos más prolongados de la hidrólisis enzimática, la necesidad de varias etapas de separación cuando se usan disolventes, o la necesidad de diferentes disolventes para cada parte de la biomasa son todos problemas que existen en el campo de la conversión de la biomasa, y la multiplicidad de alternativas existentes apuntan adicionalmente al hecho de que son necesarias mejores soluciones.

La publicación de solicitud de patente estadounidense US 2011/060148 da a conocer un procedimiento para convertir celulosa en monosacáridos en un medio de reacción de hidrato de sal fundida. Los monosacáridos se convierten *in situ* en productos químicos de plataforma menos polares, tales como isosorbida. Los productos químicos de plataforma pueden retirarse del medio de reacción mediante extracción. Esta referencia no da a conocer un procedimiento para retirar los productos de hidrólisis de celulosa del medio de reacción.

El documento EP2100972 describe un 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; b) convertir los polisacáridos disueltos en monosacáridos; c) convertir los monosacáridos en productos químicos de plataforma que pueden separarse fácilmente del hidrato de sal fundida; d) separar los productos químicos de plataforma del hidrato de sal fundida. Esta técnica anterior no describe la separación de monosacáridos u oligómeros de sacárido de una disolución.

El documento WO2010/106053 describe un procedimiento para convertir un material que contiene polisacárido en un aditivo de combustible o un material sustituto de combustibles, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de (i) disolver el material que contiene polisacárido en un hidrato de sal fundida inorgánica; (ii) hidrolizar los componentes del material que contiene celulosa en el medio de hidrato de sal fundida inorgánica para formar monosacáridos; (iii) hidrogenar los monosacáridos obtenidos en la etapa (ii) en el medio de sal fundida inorgánica par dar los alcoholes de azúcar correspondientes, (iv) deshidratar los alcoholes de azúcar obtenidos en la etapa (iii) en el medio de sal fundida inorgánica para formar los anhidroazúcares y/o dianhidroazúcares correspondientes; (v) derivatizar los (di)anhidroazúcares obtenidos en la etapa (iv), en el medio de sal fundida inorgánica, para formar (di)anhidroazúcares derivatizados que tienen solubilidad reducida en el medio de hidrato de sal fundida inorgánica. Esta técnica anterior tampoco describe la separación de monosacáridos u oligómeros de sacárido de una disolución.

Por tanto, existe una necesidad particular de un método para aislar oligo y monosacáridos de un medio de reacción que comprende un hidrato de sal fundida.

Breve sumario de la invención

La presente invención aborda estos problemas proporcionando un método para aislar monosacáridos y/u oligómeros de sacárido de una disolución que comprende además agua y un hidrato de sal fundida, comprendiendo dicho método la etapa de añadir a la disolución una cantidad eficaz de un antidisolvente seleccionado del grupo que consiste en cetonas que tienen cuatro o más átomos de carbono; éteres; alcanonitrilos; y mezclas de los mismos, precipitando de ese modo al menos los oligómeros de sacárido de la disolución.

Breve descripción de los dibujos

Las características y ventajas de la invención se apreciarán con referencia a los siguientes dibujos, en los que:

La figura 1 es una representación esquemática de una primera realización del procedimiento de la invención.

La figura 2 es una representación esquemática de una primera realización del procedimiento de la invención.

La figura 3 es un gráfico que muestra el porcentaje de precipitación de celobiosa y glucosa como función de la adición de antidisolvente según el ejemplo 13.

Descripción detallada de la invención

Lo siguiente es una descripción detallada de la invención.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de sacáridos de un medio de reacción que comprende un hidrato de sal fundida. En una realización preferida el procedimiento de la invención se integra con un procedimiento para la hidrólisis de celulosa y/o hemicelulosa en el medio de reacción de hidrato de sal fundida.

El término “sacáridos” tal como se usa en el presente documento se refiere a oligosacáridos y monosacáridos solubles en agua. El término “oligosacáridos” tal como se usa en el presente documento se refiere a productos de reacción de despolimerización de polisacáridos solubles en agua, tales como celulosa, hemicelulosa o almidón, en particular disacáridos, trisacáridos y tetrasacáridos.

Más específicamente, la invención se refiere a la recuperación de sacáridos de la mezcla de reacción que resulta de la conversión de celulosa y/o hemicelulosa. En una realización preferida, los productos principales son monosacáridos tales como glucosa y xilosa. En una realización particular, los productos principales son disacáridos tales como celobiosa y/o xilobiosa.

Los inventores descubrieron que la hidrólisis de polisacáridos disueltos en medios de hidrato de sal fundida, en las condiciones descritas a continuación en el presente documento, produce una mezcla en equilibrio, es decir, una mezcla que alcanza una composición invariante después de un tiempo determinado. En la hidrólisis de celulosa, con la cantidad preferida de medio de hidrato de sal acidificado, resulta una mezcla principalmente de glucosa, celobiosa (y algunos oligómeros superiores) y una pequeña cantidad de 1,6-anhidroglucosa. En la hidrólisis de hemicelulosa, resulta una mezcla de principalmente xilosa y dímeros. Tal mezcla de composición invariante se denominará en el presente documento hidrolizado en equilibrio. Sorprendentemente, se descubrió que se obtiene la misma composición final si el material de partida es glucosa, celobiosa o 1,6-anhidroglucosa en vez de celulosa. Diferente de lo que se ha notificado en la técnica anterior, la cantidad de degradación, tal como la formación de 5-hidroximetilfurfural, era insignificante en las condiciones reivindicadas.

Se descubrió que, aparte de glucosa y una cantidad menor de 1,6-anhidroglucosa, solo se forman cantidades significativas de dímeros en el hidrolizado en equilibrio cuando la razón en masa del medio de hidrato de sal ácido con respecto a celulosa es mayor de 12. A concentraciones superiores de celulosa también se forman oligómeros de más de 2 unidades de anhidroglucosa, tales como celotriosa y celotetrosa.

Los solicitantes descubrieron adicionalmente que la parte de disacáridos puede separarse de la parte de monosacárido del hidrolizado mediante el uso de un antidisolvente, es decir, un disolvente que puede disolver el hidrato de sal fundida y el ácido, pero no el disacárido. Se descubrió adicionalmente que cambiando la cantidad de antidisolvente usada, era posible precipitar principalmente los disacáridos (y oligómeros superiores, si están presentes) y sólo una cantidad inferior de los monosacáridos.

Los inventores descubrieron adicionalmente que los disacáridos recuperados pueden hidrolizarse mediante una etapa de hidrólisis adicional o, en una realización preferida, mediante recirculación de los disacáridos a la etapa de hidrólisis de celulosa inicial. También se descubrió adicionalmente que los monosacáridos precipitados en la primera etapa de antidisolvente podían enviarse de vuelta a la etapa de hidrólisis sin degradación significativa.

Se descubrió que efectuando tal recirculación de disacáridos, precipita una mayor cantidad de oligosacáridos por cantidad de antidisolvente añadida, disminuyendo la cantidad de antidisolvente necesaria. Se descubrió adicionalmente que la presencia del hidrato de sal fundida, en comparación con un sistema puramente acuoso, disminuye la solubilidad de disacáridos en la fase de hidrato de sal fundida más antidisolvente, potenciando la recuperación del disacárido.

Además de celulosa y hemicelulosa, el almidón también es una posible materia prima. La celulosa y el almidón son polímeros de unidades de glucosa, unidas respectivamente mediante enlaces β glucosídicos y enlaces α. Las hemicelulosas son polímeros de principalmente pentosas como xilosa, manosa, galactosa, ramnosa, y arabinosa y con una menor cantidad de hexosas, incluyendo glucosa.

Preferiblemente, se retiran las hemicelulosas del material lignocelulósico antes de la reacción de hidrólisis. La separación de la hemicelulosa de la biomasa se efectúa fácilmente con tratamiento con agua caliente o hidrólisis con ácido diluido en fase acuosa u otros métodos conocidos en la técnica. De esta manera, además de lignina, la lignocelulosa restante produce principalmente hexosas tras la hidrólisis.

En otra realización de la invención pueden retirarse tanto hemicelulosa como lignina mediante las maneras conocidas en la técnica anterior previamente al contacto de la celulosa restante con la disolución de hidrato de sal fundida.

En otra realización de la invención, se separan las hemicelulosas del material lignocelulósico mediante el contacto con una disolución haluro de sal fundida menos concentrada, tal como del 10 al 50% en peso. En esta condición, solo se disuelve la hemicelulosa y la celulosa permanece como un sólido con lignina. En una realización preferida, la hemicelulosa se convierte por separado de la celulosa. En una realización particular, la hemicelulosa se convierte junto con la celulosa.

Ejemplos de materiales lignocelulósicos pueden ser pasta de madera, bagazo (en particular bagazo de caña de azúcar), serrín, pelusa de algodón, rastrojos, maíz, paja, hierbas, guar, papel, residuos forestales, pasta de remolacha azucarera, residuos de agricultura, algas, entre otros, sin limitar el alcance de invención a un material lignocelulósico particular, siendo útil un material que tiene al menos el 20% en peso, preferiblemente el 40% en peso de celulosa.

El material lignocelulósico se pretrata preferiblemente para garantizar un buen contacto con el medio de hidrato de sal fundida. La trituración puede efectuarse mediante corte, aplastamiento, molienda y/o raspado. Preferiblemente, se usan trituradoras seguido por amoladoras. En una de las realizaciones preferidas, se efectúa la trituración del material de biomasa lignocelulósica en la primera etapa, antes del contacto con el medio de hidrato de sal fundida. En otra realización preferida, se efectúa la trituración junto con el contacto con el medio de hidrato de sal fundida.

La biomasa lignocelulósica también tiene algunos otros compuestos que pueden recuperarse antes del contacto con el medio de hidrato de sal fundida. Los compuestos extraíbles tales como proteínas pueden recuperarse mediante tratamiento con agua caliente. Pueden retirarse parcialmente cenizas y otras sales mediante el mismo tratamiento con agua caliente, o disolución acuosa ligeramente ácida o básica. También pueden recuperarse ceras o ácidos carboxílicos de cadena larga, antes de o después de la hidrólisis, usando un disolvente orgánico adecuado.

La retirada de estos materiales en un pretratamiento es una realización preferida de la invención, ya que tales compuestos pueden acumularse en la recirculación del medio de hidrato de sal fundida, e interferir con la hidrólisis y disolución. Más preferiblemente, también existe una etapa de recuperación de hidrato de sal fundida. La etapa de recuperación de sal fundida puede ser simplemente la recirculación de la sal fundida. Más preferiblemente la etapa de recuperación también implica el control de la cantidad de agua en el hidrato de sal fundida, con el fin de mantener la cantidad de agua como una constante en el procedimiento continuo. En otra realización preferida la etapa de recuperación de hidrato de sal fundida también implica la retirada de algunos de los materiales orgánicos que no se retiraron en el pretratamiento y podrían interferir en el procedimiento. Se conocen en la técnica varias maneras de recuperación de tales compuestos, tal como ultrafiltración, diálisis, electrodiálisis, adsorción, extracción. En el caso de $ZnCl_2$, que es el hidrato de sal fundida preferido, además de las maneras de retirada de contaminantes previamente mencionadas, puede recuperarse el $ZnCl_2$ al completo. Pueden extraerse mediante agentes de extracción orgánicos tales como fosfato de tributilo, aminas primarias, secundarias y terciarias y sales de amina cuaternaria, disolvente polar que tiene nitrilo olefínicamente insaturado tal como trans-3-pentenonitrilo, mediante complejación con amoniaco, u otras maneras conocidas en la técnica.

Según la invención, el contenido en agua de la mezcla del medio de hidrato de sal fundida y el material de biomasa lignocelulósica debe dar como resultado un contenido en agua total en la mezcla tal que el material de celulosa sea soluble en el medio de hidrato de sal fundida. Por tanto, puede ser necesario alimentar un medio de hidrato de sal fundida con menos agua en el caso de que el material tenga un contenido en agua significativo. En otra realización preferida, el contenido en agua del material de celulosa se reduce antes del contacto con el medio de hidrato de sal para evitar una dilución no deseada.

Preferiblemente, los medios de hidrato de sal fundida para la disolución de celulosa y hemicelulosa tienen al menos el 40% en peso de $ZnCl_2$, más preferiblemente el 60% en peso de $ZnCl_2$. El contenido en sal preferible en los medios de hidrato de sal para una disolución de celulosa de material de biomasa seca está dentro del intervalo del 55 al 85% en peso. Puede aumentarse el contenido en sal para compensar la presencia de agua en material lignocelulósico no secado con alto contenido en agua, usando un cálculo del balance de masas conocido por el experto en la técnica. Contenidos en sal mayores del 85% en peso en los medios de $ZnCl_2$ son menos deseables, ya que tal contenido en sal mayor puede ser mayor que la concentración de saturación en las condiciones de reacción y conducir a altas viscosidades o precipitación de $ZnCl_2$ en el medio de sal.

Aunque $ZnCl_2$ al 70% en peso es el hidrato de sal fundida preferido para la disolución de celulosa, es posible usar

otros medios de hidrato de sal fundida solos o en combinación con $ZnCl_2$, tales como otros haluros de zinc (bromuro, yoduro), u otros haluros que se sabe que disuelven o hinchan la celulosa, tales como $CaCl_2$ y LiCl.

En la realización en la que se disuelve y se hidroliza hemicelulosa por separado, antes de la hidrólisis de celulosa, el hidrato de sal fundida preferido tiene al menos el 10% en peso de $ZnCl_2$, más preferiblemente del 30 al 50% en peso de $ZnCl_2$, de tal manera que sólo se disuelve la hemicelulosa, y no se disuelve la celulosa.

Para disolver el componente de celulosa, la razón de medio de hidrato de sal fundida con respecto a biomasa es preferiblemente de desde 0,5 hasta 50 p/p, más preferiblemente desde 10 hasta 20 p/p. Razones bajas dan como resultado una viscosidad demasiado alta, contacto incompleto del hidrato de sal fundida y la biomasa y la formación de oligómeros además de dímeros, pero razones demasiado altas requieren una alta tasa de recirculación de la sal del hidrato de sal fundida y recuperación inferior de los sacáridos. Además se encontró de manera experimental que para evitar la presencia de oligómeros superiores en el hidrolizado, una razón de hidrato de sal con respecto a biomasa debe ser de al menos 10 p/p.

Preferiblemente, la razón de medio de hidrato de sal fundida con respecto a biomasa evita la formación de oligómeros mayores que dímeros, y mantiene la viscosidad y el mezclado dentro de unos límites razonables. Por mezclado se entiende que es posible poner en contacto de manera íntima la biomasa con el medio de hidrato de sal fundida ácido. La densidad de biomasa lignocelulósica oscila normalmente entre 75 y 200 kg/m^3, mientras que la densidad de hidrato de sal fundida tal como disolución de $ZnCl_2$ al 70% en peso es casi de 2000 kg/m^3. Suponiendo una densidad de biomasa de 100 kg/m^3 y suponiendo además que, para mezclar adecuadamente la biomasa y el hidrato de sal fundida deben mezclarse en volúmenes aproximadamente iguales, la razón en peso de hidrato de sal fundida $ZnCl_2$ con respecto a biomasa sería de 20 p/p.

Antes de poner en contacto con la biomasa, la temperatura del hidrato de sal fundida puede calentarse hasta una temperatura que es mayor que la temperatura deseada en la etapa de hidrólisis. Alternativamente, la mezcla de biomasa lignocelulósica e hidrato de sal fundida puede calentarse después del mezclado. Pueden usarse medios de transferencia de calor conocidos en la técnica para obtener las condiciones requeridas para los varios modos de la presente invención. En cualquier caso, la temperatura resultante debe ser la deseada en la etapa de hidrólisis. Puede efectuarse la etapa de hidrólisis con celulosa sólo, si se separó previamente la lignocelulosa de la parte de hemicelulosa mediante los pretratamientos conocidos en la técnica. En este caso puede hidrolizarse hemicelulosa por separado en una disolución de $ZnCl_2$ menos concentrada. Alternativamente pueden hidrolizarse las partes de celulosa y hemicelulosa conjuntamente.

En una etapa de hidrólisis de la presente invención, es ventajosa la adición de un ácido de Bronstedt. Los ejemplos adecuados incluyen ácidos inorgánicos, más preferiblemente ácido clorhídrico. Pueden usarse otros ácidos minerales tales como ácidos fluorhídrico, sulfúrico, fosfórico, y similares, o ácidos orgánicos tales como ácidos fórmico o acético. No obstante, el ácido clorhídrico es el ácido preferido, ya que puede retirarse fácilmente del medio de hidrato de sal fundida mediante destilación ultrarrápida o separación con nitrógeno u otros medios adecuados conocidos en la técnica. La molalidad de ácido adecuada (mol/1000 g) de la mezcla de hidrato de sal fundida y ácido es mayor de 0,01 molal y menor de 2,0 molal, preferiblemente de desde 0,1 hasta 0,4 molal. Concentraciones superiores de ácido pueden potenciar la degradación de sacáridos en compuestos no deseables. En general, se prefiere una acidez en el extremo superior del intervalo para la hidrólisis de celulosa por sí misma; se prefiere una acidez de algo más baja cuando se hidrolizan conjuntamente hemicelulosa y celulosa, y una acidez todavía más baja para la hidrólisis de hemicelulosa por sí misma.

La temperatura de hidrólisis se selecciona para obtener una tasa de hidrólisis alta, pero una baja degradación de glucosa en compuestos no deseados. En la práctica, las temperaturas preferidas son mayores de 20ºC y menores de 120ºC, más preferiblemente mayores de 50ºC y menores de 90ºC. Para garantizar una temperatura deseada en la etapa de hidrólisis, pueden usarse gases añadidos al sistema de reacción como medio de transferencia de calor. Preferiblemente tales gases están sustancialmente libres de oxígeno. La hidrólisis de hemicelulosa requiere una temperatura más baja que la hidrólisis de celulosa.

El tiempo de hidrólisis, o tiempo de residencia en el aparato en el que se ponen en contacto el material lignocelulósico e hidrato de sal fundida y ácido mineral, se selecciona para proporcionar una hidrólisis completa de celulosa (y hemicelulosa, si está presente). En la práctica, el tiempo de residencia debe ser de desde 3 hasta 300 minutos (equivalente a una LHSV de 0,2 a 20 h^{-1}), preferiblemente desde 30 hasta 60 minutos (que corresponde a una LHSV de 1 a 2 h^{-1}).

La presión en la etapa de hidrólisis debe ser suficientemente alta como para mantener el agua y el ácido en la fase líquida. En las condiciones prácticas para la invención, menos de 10 bar, preferiblemente menos de 2 bar de presión total es suficiente para tener el efecto deseado.

Los equipos para efectuar la hidrólisis pueden ser reactores discontinuos, reactores de tanque agitado continuos (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 de lecho húmedo, reactores de husillo,

reactores de doble husillo, reactores giratorios con o sin molienda con bolas, lixiviación, difusores de cinta (De Smet), una combinación de los mismos o cualquier medio adecuado de contacto de las fases. En el caso de reactores discontinuos, pueden usarse varios reactores en paralelo, de modo que las posteriores etapas de procedimiento de fase homogénea pueden mantenerse continuas. La secuencia de procedimiento al completo también puede hacerse en modo discontinuo, pero se prefiere un procedimiento continuo. Las ventajas de un procedimiento continuo con respecto a un procedimiento discontinuo las conoce bien un experto en la técnica.

La disolución e hidrólisis convierten el material hidrolizable (celulosa y/o hemicelulosa o almidón) en sacáridos. Después de la etapa de disolución e hidrólisis de hemicelulosa, puede separarse completamente de la lignocelulosa. Después de la etapa de hidrólisis de celulosa la lignina puede separarse completamente de la disolución de hidrato de sal fundida y sacárido. 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 de gas, adición de una fase orgánica con lo que la lignina formaría selectivamente una interfase, o una combinación de estos métodos. Un método preferido es centrifugación o hidrociclones, con filtración adicional para impedir que cualquier sólido se envíe a etapas de procedimiento adicionales. Preferiblemente se lava adicionalmente la lignina para retirar sal todavía presente en la torta sólida, antes de su uso adicional. Puede usarse lignina como fuente de calor para el procedimiento y para producir productos químicos necesarios en la producción de derivados de glucosa producidos en el procedimiento, tales como hidrógeno cuando se produce sorbitol.

También es posible desacoplar la disolución y la hidrólisis. Es posible disolver hemicelulosa y/o celulosa y separar el hidrato de sal fundida y disolver polisacáridos del sólido restante con una cantidad mínima de formación de disacáridos y monosacáridos. Una hidrólisis parcial de parte de las cadenas de polisacáridos es suficiente para disminuir significativamente la viscosidad de la disolución de polisacáridos de hidrato de sal fundida, y efectuar la separación de lignina.

La hemicelulosa puede disolverse y separarse de la lignocelulosa sin la hidrólisis de celulosa.

La celulosa puede disolverse y separarse de la lignina antes de la conversión total en hidrolizado en equilibrio.

En una realización preferida de la invención se somete la mezcla de lignocelulosa/hidrato de sal fundida a dos etapas. En la primera etapa se obtiene una disolución que tiene una viscosidad relativamente baja de la disolución después de la hidrólisis, permitiendo que se recupere fácilmente lignina usando medios conocidos en la técnica. En la segunda etapa el hidrolizado de la primera etapa, libre de lignina, y opcionalmente mezclado con disacáridos recirculados, se hidroliza hasta alcanzar la composición en equilibrio.

En la realización en la que se disuelven conjuntamente la celulosa y hemicelulosa, pueden separarse de la lignina sin la hidrólisis total de los polisacáridos disueltos.

Con el fin de separar la mayoría de las pentosas de las hexosas, es posible emplear el procedimiento de invención de varias maneras. En la realización preferida es posible disolver hemicelulosa en primer lugar y hacer una hidrólisis por separado de la celulosa. En otra realización se disuelven y se hidrolizan tanto hemicelulosa como celulosa, y las pentosas pueden separarse en su mayoría de las hexosas mediante precipitación fraccional. En otra realización la hemicelulosa y la celulosa se disuelven y se hidrolizan en una condición tal que se hidroliza la mayoría de la hemicelulosa mientras que los oligómeros de celulosa son todavía lo suficientemente largos como para precipitar tras la adición de un antidisolvente, o mediante adición de agua.

En una de las realizaciones del procedimiento de invención puede retirarse el ácido añadido después de la hidrólisis, antes de la recuperación de monosacáridos. Los ácidos tienen un efecto de inhibición en las reacciones posteriores de los monosacáridos, y pueden interferir en la etapa de precipitación de disacáridos, haciendo necesario una mayor cantidad de los antidisolventes. En los procedimientos de hidrólisis de la técnica anterior, la separación de ácidos volátiles tales como ácido clorhídrico es difícil, ya que forma un azeótropo con agua. Afortunadamente, el azeótropo se rompe en disoluciones de hidrato de sal fundida tales como disolución de $ZnCl_2$ concentrada de la presente invención, un ácido clorhídrico pueden separarse fácilmente mediante destilación ultrarrápida, separación en contracorriente o concurrente. Temperaturas tales como las empleadas en la hidrólisis son suficientes para proporcionar una fugacidad en fase de gas significativa de ácido clorhídrico y evitar la degradación de los azúcares. Otros ácidos no volátiles tales como ácido sulfúrico o fosfórico pueden retirarse mediante tratamiento químico, preferiblemente formando compuestos insolubles. Debido al coste del consumo químico adicional en ácidos no volátiles, el ácido clorhídrico volátil es el ácido preferido de la divulgación.

También se descubrió que junto con tener menos ácido tal como HCl, es preferible menos agua en el hidrolizado, es necesaria menos cantidad de antidisolvente para precipitar los sacáridos, y por tanto, ventajosamente, tiene que recuperarse menos antidisolvente. Las maneras habitualmente conocidas de retirar ácidos volátiles también pueden efectuar la retirada de parte del agua presente en la disolución de hidrato de sal fundida de hidrolizado. Preferiblemente se retira al menos el 5% del agua presente en el hidrato de sal fundida, más preferiblemente se retira al menos el 20% del agua presente en el hidrato de sal fundida, siendo el límite superior el límite de solubilidad de la sal.

Otro motivo para retirar el ácido antes de la precipitación es que determinados antidisolventes, tales como acetona pueden reaccionar con glucosa en condiciones ácidas, formando por ejemplo diacetona glucosa.

En una realización preferida el procedimiento de la invención comprende una etapa de hidrólisis en la que se alcanza una composición de hidrólisis en equilibrio, seguida por una etapa de recuperación de sustancialmente todos los disacáridos y oligosacáridos superiores mediante precipitación tras la adición de un antidisolvente.

En una realización todavía más preferida, la etapa de precipitación va seguida de una segunda etapa de precipitación para recuperar también los monosacáridos. La segunda etapa de precipitación, por ejemplo, puede efectuarse mediante la adición de una mayor cantidad del mismo antidisolvente después de la recuperación del primer precipitado (principalmente dímeros).

En una realización alternativa la segunda etapa de precipitación se lleva a cabo con un segundo antidisolvente que es distinto del primero. Preferiblemente el primer antidisolvente se retira antes de la adición del segundo antidisolvente. Alternativamente el primer antidisolvente puede estar presente para cooperar con el segundo antidisolvente. Preferiblemente, se seleccionan los dos antidisolventes de manera que puedan separarse mediante vaporización o destilación ultrarrápida. En algunos casos los dos disolventes se vuelven inmiscibles después de retirarse del medio de hidrato de sal fundida, lo que facilita enormemente su separación. Más preferiblemente el punto de ebullición de los antidisolventes es menor que el punto de burbujeo del hidrato de sal fundida.

Los antidisolventes deben mantener preferiblemente la mayor parte del medio de hidrato de sal fundida en disolución. Más preferiblemente los antidisolventes pueden mantener todo el medio de disolución en disolución. En una realización particular de la invención, la adición del primer antidisolvente puede ser gradual, para precipitar en primer lugar compuestos no deseables que podrían acumularse de lo contrario en el medio de hidrato de sal fundida, pero no los dímeros. Los compuestos no deseables pueden separarse tras la precipitación. Posteriormente se añade más antidisolvente para precipitar los dímeros.

Preferiblemente no están presentes oligómeros mayores que dímeros en el hidrolizado final, pero si están presentes precipitarán en la primera etapa de precipitación con antidisolvente.

En una realización particular de la invención, se recirculan todos los dímeros a la etapa de hidrólisis. En otra realización, en vez de la recirculación, puede usarse una segunda etapa de hidrólisis para hidrolizar los dímeros a monosacáridos. En una realización particular adicional, los dímeros pueden ser uno de los productos deseados, y recuperarse como tales. En otra realización particular, los dímeros pueden ser el producto principal, en cuyo caso se recircula cualquier monosacárido a la etapa de hidrólisis, recuperándose solo disacáridos en el procedimiento. En una realización particular adicional, oligómeros superiores, dímeros y monosacáridos son el producto principal, usándose el procedimiento para la densificación de biomasa.

Los expertos en la técnica conocen maneras de recuperar y purificar los sacáridos precipitados. Los sólidos pueden recuperarse mediante, por ejemplo, filtración, sedimentación, flotación y separaciones centrífugas.

Los sólidos pueden separarse físicamente del medio de hidrato de sal fundida más disolvente principal, pero puede permanecer presente algo de disolvente adsorbido en los sólidos. Preferiblemente se realizan una o más etapas de lavado de los precipitados con antidisolvente. Más preferiblemente, se usa la corriente de antidisolvente principal para lavar el precipitado antes de que se alimente a la etapa de precipitación. Más preferiblemente, se separa la corriente de antidisolvente principal en 2 o más partes, y cada parte se usa en una etapa de lavado del precipitado. Entonces se usa el antidisolvente recuperado para precipitar los sacáridos.

Incluso con la etapa de lavado puede estar presente una pequeña cantidad de disolvente en los sólidos. Pueden retirarse adicionalmente los disolventes poniendo en contacto los precipitados con un gas o vapor para efectuar el secado de los sólidos, recuperándose el disolvente preferiblemente mediante condensación. El experto en la técnica conoce maneras de retirar el disolvente restante, tales como, pero sin limitarse a, secado y secado a vacío. En una realización particular adicional los sacáridos pueden redisolverse en agua y separarse el disolvente restante. Después de la disolución de sacáridos en agua pueden separarse y purificarse adicionalmente mediante medios conocidos en la técnica, tales como adsorción y métodos cromatográficos empleados en la industria del azúcar.

En una realización particular de la invención, después de la retirada del disacárido, puede someterse la mezcla del hidrato de sal fundida y monosacárido(s) a una etapa de hidrogenación y más preferiblemente una etapa de deshidratación adicional, produciendo principalmente anhidropolioles, preferiblemente dianhidropolioles, más preferiblemente isosorbida.

Antidisolventes preferidos para la primera etapa son cetonas que tienen al menos 4 átomos de carbono; aldehídos; alcanonitrilos, en particular acetonitrilo; y éteres, en particular dietil éter, dipropil éter, MTBE, pero también éteres de peso molecular superior.

Los antidisolventes preferidos para la segunda etapa son éteres y cetonas. Se descubrió que los éteres precipitan completamente la mayoría de los sacáridos, incluyendo los monosacáridos, mientras que con cetonas es posible precipitar selectivamente todos los disacáridos mientras que queda una parte importante de los monosacáridos en disolución.

La selectividad de la etapa de precipitación puede ajustarse de manera fina añadiendo al antidisolvente cantidades relativamente menores o bien de un disolvente, tal como un alcohol C1 a C6; o bien de un no disolvente poderoso, tal como un alcano o un compuesto aromático, tal como tolueno. Por ejemplo, puede usarse etanol para minimizar la cantidad de monosacáridos que coprecipitan con los disacáridos en la primera etapa de precipitación. A la inversa, puede usarse tolueno para obtener una precipitación más completa de los monosacáridos en la segunda etapa de precipitación.

La cantidad de antidisolvente usada en cada etapa de precipitación varía con el tipo de antidisolvente; la temperatura de la disolución; y el resultado que ha de conseguirse (por ejemplo, si se desea precipitación selectiva de oligómeros en la primera etapa de precipitación, o si el objetivo es la precipitación completa de todos los sacáridos). En general la cantidad de antidisolvente en la primera etapa oscila entre 1:10 y 2:1 p/p en la primera etapa, y entre 1:1 y 10:1 en la segunda etapa.

Habitualmente en la primera etapa de precipitación no sólo los dímeros (y oligómeros, si están presentes) sino que también precipitan algunos monómeros, y se envían de vuelta a la etapa de hidrólisis final. Esto es ventajoso según aumenta la concentración de los sacáridos en el hidrolizado, se requiere menos antidisolvente para precipitar los sacáridos, y se hace posible funcionar de un modo continuo. También es posible usar una primera etapa de precipitación en la que sólo precipitan oligómeros más pesados que los dímeros; una segunda etapa de precipitación en la que precipitan principalmente disacáridos; y una etapa final de precipitación para los monosacáridos.

El aumento de sacáridos en el medio de disolución de hidrato de sal fundida puede lograrse también teóricamente aumentando la cantidad de celulosa y/o hemicelulosa añadida al medio de hidrato de sal fundida. Esto no se desea, ya que la viscosidad aumenta significativamente con la disolución de polisacáridos no hidrolizados con sus efectos no deseados, menos accesibilidad del ión hidronio para efectuar la hidrólisis, caídas de presión superiores para hacer fluir la mezcla, eficacia inferior en la recuperación de lignina, posibilidad de gelificación de la disolución. Además, el aumento de la biomasa para el medio de hidrólisis y disolución se consigue también en la técnica anterior mediante percolación de ácidos concentrados en lignocelulosa en varias etapas, lo que tiene la desventaja de tiempos de hidrólisis más prolongados y degradación de sacáridos aumentada. Una desventaja adicional de este enfoque de la técnica anterior es que favorece la formación de oligómeros superiores, a costa de la formación de dímeros.

En el presente procedimiento se obtiene el efecto de aumento de la concentración deseado mediante la recirculación de los disacáridos y algunos de los monosacáridos, sin la penalización de aumento de la viscosidad de los polisacáridos más grandes.

Sin querer restringirse a la teoría, los presentes inventores creen que la disolución de celulosa y hemicelulosa y la hidrólisis y recuperación completas son posibles gracias a:

a) La interacción de los iones de sal fundida hidratada con los grupos hidroxilo de la celulosa (y hemicelulosa), dando como resultado un material disuelto, accesible a la hidrólisis con ácido;

b) la hidrólisis en equilibrio que se alcanza dentro del medio de hidrato de sal fundida acidificado con suficiente tiempo, en el que la deshidratación adicional de la glucosa no conduce a productos de descomposición irrecuperables, sino al dímero celobiosa, que tiene 1,6-anhidroglucosa como el compuesto intermediario probable (xilosa a partir de hemicelulosa reacciona del mismo modo);

c) en razones de hidrato de sal fundida con respecto a sacáridos mayores de 12 p/p solo se observa una pequeña cantidad de otros oligómeros más grandes que los dímeros en el hidrolizado en equilibrio;

d) celobiosa (y oligómeros superiores) puede precipitar mediante la adición de un antidisolvente;

e) la celobiosa y parte de la glucosa precipitada pueden recircularse a la etapa de hidrólisis;

f) la cantidad aumentada de glucosa en el hidrolizado en equilibrio aumenta la precipitación tras la adición de los antidisolventes, y por tanto se necesita menos cantidad de antidisolventes;

g) después de la primera recuperación con antidisolvente de celobiosa, puede separarse adicionalmente la glucosa del medio de hidrato de sal fundida mediante otra etapa de antidisolvente u otras maneras conocidas en la técnica;

h) los sacáridos restantes en el medio de hidrato de sal fundida, si no se recuperaron completamente en las etapas de precipitación o recuperación pueden recircularse con degradación mínima, ya que son estables a tales

temperaturas;

i) la anhidroglucosa probablemente reacciona de nuevo de inmediato para dar glucosa (hidratación), a medida que precipita la glucosa del medio de hidrato de sal fundida más antidisolvente ácido;

j) la combinación de alta acidez sin la presencia de una alta cantidad de iones haluro libres (tales como Cl^-), la accesibilidad de los iones hidronio a los polisacáridos, la temperatura razonablemente baja (menos de 100ºC, preferiblemente menos de 80ºC) y la hidrólisis rápida dan como resultado la ausencia de degradación significativa de los sacáridos (por ejemplo, no se detecta formación significativa de 5-hidroximetilfurfural a partir de 1,6-anhidroglucosa).

k) la combinación del antidisolvente y el hidrato de sal fundida, al ser un sistema menos hidratado, permite la precipitación completa de dímeros y oligómeros, con una precipitación incompleta de monómeros.

Sin limitar la presente invención mediante una interpretación de los fenómenos implicados, aparentemente $ZnCl_2$ interacciona más fuertemente con agua y también con los antidisolventes de la presente invención que con los sacáridos, dejando los sacáridos libres para interaccionar entre sí y para precipitar.

La recuperación reivindicada de disacárido en la presente invención se efectúa mediante el uso de antidisolventes. Además del uso preferido de antidisolventes, la separación de monosacáridos puede efectuarse también usando otras maneras conocidas en la técnica. Los monosacáridos pueden separarse mediante la adición de una sal de complejación sólida tal como ZnO, CaO o BaO. Los monosacáridos también pueden separarse mediante la cristalización de un complejo de sal fundida y complejo de monosacárido tal como $ZnCl_2$ y complejo de glucosa conocidos en la técnica. Los monosacáridos también pueden separarse mediante extracción, electrodiálisis o métodos cromatográficos.

Es importante resaltar que en condiciones puramente acuosas (disoluciones de hidrolizado) sin un hidrato de sal fundida tal como $ZnCl_2$, la adición de antidisolventes condujo a una precipitación completa de disacáridos y oligosacáridos, y la mayoría de los monosacáridos, mientras que en presencia de hidrato de sal fundida precipitaron menos monosacáridos, permitiendo una separación de monosacáridos y disacáridos.

Descripción de realizaciones ilustrativas/ejemplos

Para ilustrar el procedimiento de la invención se presentan esquemáticamente dos de las realizaciones preferidas en las figuras 1 y 2. La invención abarca pero no se limita a las dos divulgaciones, que se presentan no para limitar sino para ejemplificar. Otros esquemas de procedimiento incluyendo la etapa de la invención deben ser evidentes para los expertos en la técnica.

La figura 1 presenta una realización del procedimiento de la invención en el que se usan dos antidisolventes diferentes para la recuperación de sacáridos.

La línea 1 representa el flujo de material de biomasa lignocelulósica. El material de biomasa lignocelulósica puede comprender hemicelulosa y celulosa y lignina, o sólo lignocelulosa, en el que se retiró la parte de hemicelulosa de antemano. Este ejemplo representa la realización preferida, en la que se retira primero la hemicelulosa, de modo que el material de biomasa consiste principalmente en celulosa y lignina. El material (1) lignocelulósico se mezcla con la mezcla (3) de hidrato de sal fundida y se envía junto o por separado al reactor (10) para efectuar la disolución y, junto con ácido (12) clorhídrico, efectuar la hidrólisis.

La hidrólisis se lleva a cabo hasta un punto en el que pueden separarse lignina y compuestos insolubles en el separador (20).

La mezcla de hidrato de sal fundida, polisacáridos disueltos y ácido (11) se descarga del reactor de hidrólisis, y se envía a la separación (20) de lignina (21). La lignina puede usarse en otra parte en el procedimiento. Los polisacáridos en el medio (22) acidificado de hidrato de sal fundida se mezclan con la corriente (52) de recirculación, que consiste principalmente en celobiosa, y se envían al reactor (30) de hidrólisis final.

En el reactor (30) de hidrólisis final se alcanza una cantidad en equilibrio máxima de glucosa en el hidrolizado (31) en equilibrio.

Se retira el ácido (42) clorhídrico que va a recircularse a la etapa de hidrólisis del hidrolizado (31) principal en el separador (40). También puede ser necesario (4) un pequeño aporte de ácido clorhídrico para compensar las pérdidas.

La mezcla de hidrato de sal fundida y principalmente glucosa y celobiosa (41) se mezcla con una corriente (63) de antidisolvente en la primera etapa (50) de precipitación y recuperación. La corriente (52) de dímeros se recupera y se envía de vuelta a la etapa (30) de hidrólisis final mientras que la mezcla (51) de hidrato de sal fundida más

glucosa y antidisolvente se envía a la etapa (60) de recuperación de disolvente. El antidisolvente se recupera (62) y se mezcla con una cantidad (5) de antidisolvente antes de la adición (63) a la etapa (50) de de precipitación.

La corriente de hidrato de sal con glucosa (61) se envía a la segunda etapa de precipitación (70) donde se mezcla con un segundo antidisolvente (83). Se recupera (71) una corriente de glucosa y la mezcla del disolvente más hidrato (72) de sal fundida se envía a una segunda etapa (80) de recuperación de disolvente. En la segunda etapa (80) de recuperación de disolvente se recupera el antidisolvente (82) y se mezcla con un aporte de disolvente antes de la reutilización (83).

Existe un consumo de agua en las etapas (10 y 30) de hidrólisis, pero habitualmente se añade biomasa húmeda en la corriente 1, que contiene más agua de la necesaria en el procedimiento, de modo que es necesaria una etapa (90) de retirada de agua para recuperar el agua (91) en exceso y mantener la concentración de hidrato (92) de sal fundida dentro de los límites deseados.

Podría haber también una regeneración de parte (101) o de todo el hidrato de sal fundida que está efectuándose en (100), a partir de una parte del flujo (92) principal de hidrato de sal fundida, dando como resultado un hidrato (102) de sal fundida regenerado, que retorna de nuevo a la recirculación (3) de hidrato de sal fundida principal. También podría ser necesario un pequeño aporte (2) de hidrato de sal fundida.

El hidrato de sal fundida en la composición (3) deseada se añade entonces de manera continua al material (1) lignocelulósico, dando como resultado un procedimiento continuo completo.

En otra realización de la presente invención, presentada en la figura 2 se usa el mismo antidisolvente para efectuar las recuperaciones de sacáridos.

La línea (1) representa el flujo de material de biomasa lignocelulósica, que comprende principalmente celulosa y lignina en la realización descrita. El material (1) lignocelulósico se mezcla con la mezcla (3) de hidrato de sal fundida y se envía, junto con ácido (12) clorhídrico, al reactor (10) para efectuar la disolución e hidrólisis. La hidrólisis avanza hasta que la lignina y los compuestos insolubles pueden separarse en el separador (20).

La mezcla de hidrato de sal fundida, polisacáridos disueltos y ácido (11) se descarga del reactor de hidrólisis, y se envía a la separación (20) de lignina (21). Los polisacáridos en el medio (22) acidificado de hidrato de sal fundida se mezclan con la corriente (52) de recirculación, que consiste principalmente en celobiosa, y se envían al reactor (30) de hidrólisis final.

En el reactor (30) de hidrólisis final se alcanza una cantidad en equilibrio máxima de glucosa en el hidrolizado (31) en equilibrio.

En el separador (40) el ácido (42) clorhídrico, que va a recircularse a la etapa de hidrólisis, se retira del hidrolizado (31) principal. También puede ser necesario (4) un pequeño aporte de ácido clorhídrico para compensar las pérdidas.

La mezcla de hidrato de sal fundida y principalmente glucosa y celobiosa (41) se mezcla con una corriente (74) de antidisolvente en la primera etapa (50) de precipitación y recuperación. La corriente (52) de dímeros se recupera y se envía de vuelta a la etapa (30) de de hidrólisis final mientras que la mezcla (51) de hidrato de sal fundida más glucosa y antidisolvente se envía a la segunda etapa (60) de de precipitación.

La corriente de hidrato de sal con glucosa (51) se envía a la segunda etapa (60) de precipitación donde se mezcla con antidisolvente (72) adicional. Se recupera (61) una corriente de glucosa y la mezcla del disolvente más hidrato (62) de sal fundida se envía a la etapa (70) de recuperación de disolvente. En la etapa (80) de recuperación de disolvente se recupera (72) el antidisolvente y se mezcla con una cantidad (5) de disolvente antes de la reutilización, y se divide en las corrientes (73) y (74).

Hay un consumo de agua en las etapas (10 y 30) de hidrólisis, pero habitualmente se añade biomasa húmeda con excedente de agua en la corriente 1 de modo que es necesaria una etapa (80) de retirada de agua para recuperar el agua (81) en exceso y mantener la concentración de hidrato (82) de sal fundida constante.

Podría haber también una regeneración de parte o de la totalidad del hidrato de sal fundida que se efectúa en (90), a partir de un porcentaje del flujo (91) principal de hidrato de sal fundida, dando como resultado un hidrato (92) de sal fundida regenerado, que retorna de nuevo a la recirculación (3) de hidrato de sal fundida principal. También podría ser necesario un pequeño aporte (2) de hidrato de sal fundida. El hidrato de sal fundida en la composición (3) deseada se añade entonces de manera continua al material (1) lignocelulósico, dando como resultado un procedimiento continuo completo.

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

Después de la recuperación de los sacáridos el antidisolvente puede separarse fácilmente del hidrato de sal fundida. Destilación ultrarrápida y separación son maneras preferidas de recuperar el antidisolvente. Dependiendo de la naturaleza del antidisolvente, si es un éter, o si es una mezcla con hidrocarburos, la retirada de parte del antidisolvente puede hacerlo insoluble con el hidrato de sal fundida, dando como resultado una separación más sencilla, que requiere menos energía.

Dependiendo del grado de tratamiento de la biomasa previamente a la etapa de hidrólisis, pueden acumularse compuestos no deseados en el medio de hidrato de sal fundida, tales como productos de degradación. Puede ser necesario tratar una pequeña parte o la totalidad del hidrato de sal fundida. Maneras conocidas de tratamiento son oxidación en fase acuosa, tratamiento hidrotérmico, cristalización, adsorción, ultrafiltración por membrana, y entre otros extracción de la sal de la disolución acuosa, conocidos en la técnica en el campo hidrometalúrgico. El modo preferido es la extracción de la sal.

En una realización particular, la temperatura de la etapa de recuperación de disacáridos es mayor que la de la etapa de recuperación de monosacáridos. De este modo la selectividad para la retirada de sacáridos puede aumentarse, disminuyendo la precipitación de monosacáridos en la primera etapa y aumentando la precipitación de monosacáridos en la última etapa.

En otra realización particular, se descubrió que los disacáridos y oligosacáridos precipitan de inmediato mientras que en la misma disolución los monosacáridos tardan más tiempo en precipitar. Por tanto es posible diseñar los equipos de contacto entre el hidrolizado y el antidisolvente con el fin de separar principalmente disacáridos y oligosacáridos en la primera etapa de precipitación, y los monosacáridos en la etapa de precipitación final.

En una realización particular puede separarse $ZnCl_2$ parcial o totalmente del hidrolizado antes de la precipitación con antidisolvente de sacáridos. Se descubrió que puede retirarse selectivamente $ZnCl_2$ del hidrolizado sin la retirada de los azúcares en una de dos maneras principales, o bien mediante extracción de $ZnCl_2$, por ejemplo con TBP (tributilfosfato) o un agente de extracción que contiene grupo amina (tal como Aliquat 336); o un éter tal como di-isopropil éter; o bien mediante complejación de $ZnCl_2$ con amoniaco o piridina con precipitación del aducto formado. Sorprendentemente, se descubrió que es posible efectuar la separación de $ZnCl_2$ y mantener todos los sacáridos en la fase líquida acuosa restante, sin transferirse sacáridos a la fase rica en $ZnCl_2$.

En tales separaciones es posible recuperar completamente $ZnCl_2$ mediante maneras conocidas en la técnica, tales como la adición de compuestos que se complejan fuertemente con el agente de extracción (por ejemplo alcoholes) que pueden vaporizarse posteriormente, mediante vaporización del propio agente de extracción (en el caso de éteres) o en el caso de los propios éteres. Además, pueden romperse aductos de $ZnCl_2$ con, por ejemplo amoniaco o piridina, con tratamiento térmico.

También se indica que la adición de una cantidad de éteres más grandes tales como di-isopropil éter puede efectuar la separación de fases, una fase rica en éter que comprende una cantidad significativa de $ZnCl_2$ extraído, y una fase rica en agua que contiene la mayoría o todos los sacáridos, y parte de $ZnCl_2$. La adición adicional del éter dará como resultado la precipitación de sacáridos y la solubilización completa del $ZnCl_2$. También es posible vaporizar parte del agua entre las etapas de extracción de éter con el fin de usar menos éter en la siguiente etapa de extracción. Pueden usarse varias etapas de extracción, una primera etapa para retirar $ZnCl_2$ y una etapa posterior para precipitar los sacáridos. Algunas de las etapas de extracción pueden usar diferentes éteres o compuestos de antidisolvente con el fin de potenciar la separación de los oligo de los monosacáridos. Pueden recuperarse éteres más pesados mediante adición de agua o mediante vaporización del éter, o mediante adición de un alcano para hacer la disolución menos polar, siendo la adición de agua el modo preferido, debido a un requerimiento de energía inferior. También pueden usarse diferentes temperaturas en diferentes etapas de extracción, ya que se extraerán más $ZnCl_2$ y agua a temperaturas superiores, y se forman dos fases, una fase de agua más $ZnCl_2$ y una fase de éter, tras el enfriamiento.

En una realización particular de la invención el hidrato de sal fundida $ZnCl_2$ y sacáridos obtenidos de la hidrólisis de la biomasa se ponen en contacto con un éter más pesado (6 o más átomos de carbono). Se separan dos fases, una fase de éter que contiene al menos el 25%, preferiblemente al menos el 50% del $ZnCl_2$ original y, como segunda fase, una disolución acuosa que contiene los sacáridos, que pueden mezclarse adicionalmente con diferentes antidisolventes con el fin de recuperar los oligosacáridos.

En una realización particular adicional, es posible combinar el agente de extracción de $ZnCl_2$ con un antidisolvente para sacáridos de la presente invención, separando los sacáridos como precipitados y finalmente separando el antidisolvente de la disolución de $ZnCl_2$ más agente de extracción, disminuyendo la cantidad total de antidisolvente requerida.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Técnica anterior - hidrólisis sin $ZnCl_2$.

Se mezcló celulosa de fibras largas (de pelusa de algodón) con cuatro veces su peso de HCl al 36% y se mantuvo a 60ºC durante 2 h. Se encontraron solo trazas de glucosa en el análisis de HPLC del producto líquido.

Este ejemplo muestra que incluso en un medio ácido, a temperatura baja, sin el efecto de disolución observado en el hidrato de sal fundida, no se produce una hidrólisis significativa.

Ejemplo 2 - Hidrólisis de celulosa para dar un hidrolizado.

Se mezcló la misma celulosa del ejemplo 1 hasta 12 veces su peso de una disolución de $ZnCl_2$ al 70% que contenía 0,4 molal de HCl adicional y se mantuvo a 70ºC. Se diluyeron muestras de hidrolizado para precipitar celulosa y se analizó el líquido con una HPLC. Después de 60 minutos se obtuvo una composición del 75% de glucosa, el 20% de celobiosa (un dímero de glucosa) y menos del 5% de 1,6-anhidroglucosa y oligómeros. El análisis de los productos de reacción a lo largo del tiempo no mostró ningún cambio en la composición, indicando que se había alcanzado el equilibrio.

Este ejemplo muestra que en el medio de hidrato de sal fundida más ácido de la presente invención existe un equilibrio químico entre las 3 especies.

Ejemplo 3 - Hidrólisis de celobiosa para dar un hidrolizado.

Se mezcló celobiosa con 12 veces su peso de una disolución de $ZnCl_2$ al 70% que contenía 0,4 molal de HCl adicional y se mantuvo a 70ºC. Se diluyeron muestras de hidrolizado con agua y se analizó el líquido con una HPLC. En un plazo de 30 minutos se obtuvo la composición igual a la del ejemplo 2.

Este ejemplo muestra que se obtiene el mismo equilibrio alcanzado en el ejemplo 2 cuando se usa celobiosa en vez de celulosa como reactivo.

Ejemplo 4 - Conversión de anhidroglucosa en hidrolizado.

Se mezcló 1,6-anhidroglucosa (levoglucosano) con 12 veces su peso de una disolución de $ZnCl_2$ al 70% que contenía 0,4 molal de HCl adicional y se mantuvo a 70ºC. Se diluyeron muestras de hidrolizado con agua y se analizó el líquido con una HPLC. En un plazo de 15 minutos (la primera muestra) se obtuvo la composición invariante igual a la del ejemplo 2, tal como se confirmó mediante muestras tomadas más adelante en el procedimiento. Este ejemplo muestra que se obtiene el mismo equilibrio alcanzado en los ejemplos 2 y 3 teniendo anhidroglucosa como reactivo.

Ejemplo 5 - Conversión de glucosa en hidrolizado.

Se mezcló glucosa con 12 veces su peso de una disolución de $ZnCl_2$ al 70% que contenía 0,4 molal de HCl adicional y se mantuvo a 70ºC durante 30 minutos. Se diluyó el producto con agua y se analizó el líquido con una HPLC. La composición que se obtuvo era igual a la del ejemplo 2.

Este ejemplo muestra que se obtiene el mismo equilibrio alcanzado en los ejemplos 2 y 3 y 4 teniendo glucosa como reactivo.

Ejemplo 6 - Estabilidad de glucosa en disoluciones ácidas de hidrólisis de la técnica anterior.

Se mezcló glucosa con 12 veces su peso de una disolución de HCl al 36% y se mantuvo a 70ºC. Se tomaron muestras cada 15 minutos. El producto muestra que la glucosa está transformándose de manera constante en productos de descomposición, sin alcanzarse un equilibrio.

Ejemplo 7 - Hidrolizado en equilibrio con concentración de sacáridos aumentada.

Se mezcló una mezcla de cantidades iguales de glucosa y celobiosa con 6 veces su peso de una disolución de $ZnCl_2$ al 70% que contenía 0,4 molal de HCl adicional y se mantuvo a 70ºC. Se diluyeron muestras de hidrolizado para precipitar celulosa y se analizó el líquido con una HPLC. Diferente del ejemplo 1, además de la presencia de glucosa y celobiosa, también se detectaron oligosacáridos. El análisis de los productos de reacción a lo largo del tiempo no mostró ningún cambio en la composición a lo largo del tiempo, mostrando que se había alcanzado un equilibrio.

El aumento de la concentración de sacáridos, concretamente de glucosa, usando razones de 4 y 3 veces su peso con respecto a la disolución de $ZnCl_2$, dio como resultado una cantidad adicionalmente aumentada de oligómeros en el producto. El análisis de los productos de reacción a lo largo del tiempo no mostró ningún cambio en la composición, indicando que se había alcanzado un equilibrio.

El ejemplo muestra que para razones de sacáridos con respecto a hidrato de sal fundida ácido mayores de 1:12, también se forman cantidades significativas de oligómeros en el equilibrio.

Ejemplo 8 - Hidrólisis de celulosa más xilano.

Se mezcló una mezcla de 2/3 de celulosa y 1/3 de xilano con 12 veces su peso de una disolución de $ZnCl_2$ al 70% que contenía 0,2 molal de HCl adicional y se mantuvo a 70ºC. Se diluyeron muestras de hidrolizado con agua y se analizó el líquido con una HPLC. En un plazo de 60 minutos no se detectó celulosa o xilano; y solo se detectaron glucosa, xilosa, celobiosa, otros dos dímeros y una pequeña cantidad de anhidroglucosa.

Ejemplo 9 - Conversión de glucosa más xilosa en condiciones de hidrólisis.

Se añadió una mezcla de 2/3 de glucosa y 1/3 de xilosa a 12 veces su peso de una disolución de $ZnCl_2$ al 70% que contenía 0,2 molal de HCl adicional y se mantuvo a 70ºC. Se diluyeron muestras de hidrolizado con agua y se analizó el líquido con una HPLC. En un plazo de 60 minutos se obtuvo prácticamente la misma composición del ejemplo 8.

Ejemplo 10 - Biomasa real de hidrólisis (bagazo) con $ZnCl_2$ al 30%.

Se mezcló bagazo de caña de azúcar seca a 60ºC con 12 veces su peso de una disolución de $ZnCl_2$ al 30%. Se separó la disolución líquida del bagazo sólido restante. La pérdida de peso del bagazo fue igual a la cantidad de hemicelulosa (27%).

Este ejemplo muestra que es posible retirar hemicelulosa de la biomasa usando una disolución de $ZnCl_2$ más diluida que no puede disolver celulosa.

Ejemplo 11 - Hidrólisis de xilano obtenido del bagazo.

Se acidificó la disolución líquida que contenía hemicelulosa disuelta en $ZnCl_2$ al 30% del ejemplo 10 adicionalmente hasta 0,2 molal de HCl y se hidrolizó durante 1 h. El análisis de HPLC del hidrolizado mostró xilosa como producto de hidrólisis principal.

Este y el ejemplo previo muestran que en una realización preferida de la reacción es posible separar e hidrolizar hemicelulosa a partir de celulosa usando una disolución de $ZnCl_2$ más diluida que no puede disolver celulosa.

Ejemplo 12 - Biomasa real de hidrólisis (bagazo) con $ZnCl_2$ al 70% más ácido.

Se mezcló bagazo de caña de azúcar a 60ºC con 12 veces su peso de una disolución de $ZnCl_2$ al 70% que contenía 0,2 molal de HCl adicional. Después de 2 h de tiempo de hidrólisis tan sólo permanecía lignina sólida, y la HPLC mostró sacáridos y dímeros C6 y C5 como productos de hidrólisis.

Ejemplo 13 - Precipitación de hidrolizado con 2-butanona.

Se mezcló el hidrolizado obtenido en el ejemplo 2 con diferentes cantidades de 2-butanona. Con 2,33 partes de 2-butanona frente a 1 parte (masa) de hidrolizado, precipitó el 91% de la celobiosa, y solo precipitó el 45,6% de la glucosa.

Se secó el precipitado final para retirar el disolvente, volvió a disolverse en agua y se analizó en la HPLC. Sólo aparecieron los picos de celobiosa y glucosa. No se detectaron otros oligómeros en el hidrolizado en equilibrio. Tampoco se detectó la 1,6-anhidroglucosa, y probablemente, si se formó, se transformó de inmediato a glucosa en las condiciones ácidas por el desplazamiento del equilibrio, ya que estaba precipitando glucosa mediante la adición del antidisolvente.

Ejemplo 14 - Precipitación de hidrolizado con acetonitrilo.

Se mezcló una parte del hidrolizado obtenido en el ejemplo 2 con diferentes cantidades de acetonitrilo. Con 4 partes de acetonitrilo precipitó toda la celobiosa, y solo precipitó el 38% de la glucosa.

Ejemplo 15 - Precipitación de hidrolizado con éteres - MTBE, DEE.

Se mezcló el hidrolizado obtenido en el ejemplo 2 con diferentes cantidades de metil terc-butil éter (MTBE) y dietil éter (DEE).

Con 1,5 partes de dietil éter precipitó el 100% de la celobiosa y el 95,5% de la glucosa. Con 0,67 partes de metil terc-butil éter (MTBE) precipitó el 100% de la celobiosa y el 94,6% de la glucosa.

Con cantidades de MTBE y DEE inferiores a las descritas anteriormente, se formaron dos fases líquidas, una fase pobre en disolvente, rica un azúcar, y una fase de disolvente superior que contenía $ZnCl_2$ y algo de agua, sin precipitados en cualquiera de las dos fases.

Ejemplo 16 - Mezcla de 2-butanona con tolueno y MTBE.

A la mezcla obtenida del ejemplo 2 se le añadieron 0,1 partes de tolueno por parte de 2-butanona, provocando que toda la celobiosa precipitara (con solo un pequeño aumento en la precipitación de glucosa). Sucedió lo mismo con 0,1 partes de MTBE.

Ejemplo 17 - Adición de alcoholes para precipitar.

Al hidrolizado de celulosa obtenido en el ejemplo 2 se le añadieron los alcoholes etanol e isopropanol. Se observó la precipitación de disacáridos.

Ejemplo 18 - Mezcla de xilosa, glucosa y mezcla de dímeros con 2-butanona y xilosa sin precipitar.

Al hidrolizado de celulosa y hemicelulosa (xilano) obtenido en el ejemplo 8 se le añadieron diferentes cantidades de 2-butanona. Con 9 partes de 2-butanona por parte de hidrolizado precipitó toda la celobiosa y los otros dímeros, precipitó el 75% de glucosa pero solo precipitó el 10% de xilosa.

Ejemplo 19 - Adición de éteres para precipitar xilosa.

A la mezcla obtenida en el ejemplo 18 se le añadió dietil éter, provocando que precipitara toda la restante xilosa.

Este ejemplo muestra que es posible recuperar por separado la glucosa, los dímeros y la xilosa del hidrolizado.

Ejemplo 20 - Extracción de $ZnCl_2$ del hidrolizado en equilibrio con fosfato de tributilo (TBP).

Se depositaron 3,0733 g del hidrolizado en equilibrio del ejemplo 2 (fase acuosa) en contacto con 7,68 g de TBP (fase orgánica) a temperatura ambiente con el fin de tener una razón molar entre TBP y $ZnCl_2$ de 2 mol/mol. Se agitó vigorosamente la mezcla durante 1 h para inducir un buen contacto entre las fases. Se centrifugó la mezcla para inducir la separación de fases. Después del contacto de fases, la concentración de $ZnCl_2$ en el hidrolizado descendió hasta el 32% en peso, mientras que los hidratos de carbono permanecieron en la fase acuosa. Esto representa una eficacia de extracción de $ZnCl_2$ del 73%.

Etapas de contacto adicionales con TBP disminuyeron adicionalmente la cantidad de $ZnCl_2$ en la fase acuosa, sin extraer ningún sacárido.

Este ejemplo muestra que es posible recuperar al menos parte de $ZnCl_2$, sin la retirada de glucosa o celobiosa del hidrolizado.

Ejemplo 21 - Recuperación de $ZnCl_2$ del hidrolizado en equilibrio mediante complejación con amoniaco.

Se añadieron 1,8544 g del hidrolizado en equilibrio del ejemplo 2 con agitación a 6,85 g de NH_3/metanol que contenía 2 mol de NH_3 por litro de disolución a temperatura ambiente. Se formó inmediatamente un precipitado blanco. Después de la sedimentación durante 15 min, el precipitado sedimentó hasta el fondo del matraz y el líquido sobrenadante mostró una tremenda disminución en la concentración de $ZnCl_2$. Precipitó el 96% del $ZnCl_2$ inicial como un complejo mientras que los hidratos de carbono permanecieron en la disolución acuosa.

Este ejemplo muestra que es posible recuperar $ZnCl_2$, sin la retirada de glucosa o celobiosa del hidrolizado.

Ejemplo 22 - Combinación de extracción con TBP de $ZnCl_2$ con precipitación con antidisolvente.

Se depositaron 1,1939 g del hidrolizado en equilibrio (fase acuosa) obtenido en el ejemplo 2 en contacto con una mezcla que contenía 1,1939 g de TBP y 0,8084 g acetona (fase orgánica) a temperatura ambiente. La razón molar entre TBP y $ZnCl_2$ fue de 0,8 mol/mol. Se agitó vigorosamente la mezcla durante 15 min creando un buen contacto entre las fases. Se centrifugó la mezcla para inducir la separación de fases. Después del contacto de fases, se extrajo el 72% del $ZnCl_2$ del hidrolizado, mientras que los hidratos de carbono permanecieron en la fase acuosa.

Cuando no está presente acetona, con la misma razón molar de TBP/$ZnCl_2$ de 0,8, solo se extrajo el 46% del $ZnCl_2$ del hidrolizado.

Inesperadamente, la mezcla del antidisolvente más el agente de extracción de $ZnCl_2$ (TBP), produjo una mejor extracción de fase de $ZnCl_2$.

Este ejemplo muestra que puede alcanzarse una retirada aumentada de $ZnCl_2$ con una cantidad inferior de agente de extracción de $ZnCl_2$ mediante la combinación de TBP con un antidisolvente.

Ejemplo 23 - Combinación de extracción con TBP de $ZnCl_2$ con mayores cantidades de precipitación de antidisolvente.

23a. Precipitación de mezcla de glucosa y celobiosa con acetona.

A una cantidad de igual peso de glucosa y celobiosa se le añadió 12 veces de una disolución $ZnCl_2$ al 70%. Se agitó la mezcla para disolver todos los azúcares y se mantuvo a temperatura ambiental (aproximadamente 22ºC). No se observó cambio en la composición (hidrólisis de celobiosa) en la HPLC. Se añadieron partes de acetona a la mezcla y se analizó la cantidad de sacáridos precipitados mediante HPLC de la fase líquida. Ninguno de los $ZnCl_2$ precipitó. Se muestra el porcentaje de celobiosa y glucosa precipitada en la figura 3.

23b. Se añadieron 1,0865 g de hidrolizado en equilibrio obtenido en el ejemplo 2 con agitación a una mezcla que contenía 1,8221 g de TBP y 3,7313 de acetona. La disolución formó una fase homogénea y se observó un precipitado. Se cargó el TBP con el 15% del $ZnCl_2$ original presente en el hidrolizado. Precipitó toda la celobiosa y el 80% de la glucosa.

La combinación de agente de extracción de $ZnCl_2$ y el antidisolvente dio como resultado una recuperación aumentada de sacáridos en comparación con el uso del antidisolvente solo. Esto da como resultado que se necesite menos energía para recuperar el antidisolvente.

Este ejemplo muestra que puede alcanzarse una recuperación aumentada de sacáridos mediante la combinación con cantidades más bajas de agente de extracción de $ZnCl_2$ y un antidisolvente de sacárido.

Ejemplo 24 - Diferentes tiempos de precipitación.

Se dejaron reposar las muestras restantes de los ejemplos 23a. y 13 desde 2 horas hasta 2 días después de la primera precipitación. Precipitó más glucosa de las disoluciones restantes a lo largo del tiempo.

Este ejemplo muestra que los disacáridos y compuestos más pesados precipitan de inmediato, mientras que los monosacáridos precipitan más lentamente. Es posible, con suficiente tiempo en un procedimiento discontinuo, recuperar la mayoría de los monosacáridos sin adición adicional de antidisolvente. A la inversa, es posible obtener una precipitación más selectiva de disacáridos usando tiempos de precipitación cortos.

Ejemplo 25 - Diferentes temperaturas en cada etapa de recuperación.

Se enfriaron hasta -10ºC las muestras restantes del ejemplo 23a. después de la recuperación de celobiosa, con la mayoría de la glucosa todavía disuelta en la mezcla de $ZnCl_2$ y acetona a temperatura ambiental (aproximadamente 22ºC). La glucosa restante precipitó a medida que disminuía la temperatura.

Este ejemplo muestra que una temperatura más alta en la etapa de recuperación de disacáridos (y oligómeros) que en la etapa de recuperación de monosacáridos final puede conducir a un procedimiento más selectivo.

Ejemplo 26 - Extracción de cloruro de zinc

Se mezclaron 13,6 g de H_2O, 2,14 g de HCl al 36% en peso en agua, 34,75 g de $ZnCl_2$ y 3,43 g de glucosa y se agitaron durante 30 minutos a temperatura ambiente para formar una disolución transparente. Se transfirieron 1,50 g de esta disolución a un vial de 10 ml. A este vial se le añadieron 4,626 g de di-isopropil éter (DIPE). Estaban presentes dos fases en el vial: en la parte superior la fase de éter, en la parte inferior la fase acuosa. Se sacudió el vial vigorosamente durante 1 minuto después de lo cual se permitió que el líquido sedimentara durante 30 minutos. Después de la sedimentación, todavía estaban presentes dos fases, pero la fase acuosa estaba significativamente reducida en volumen. Se determinaron las fracciones en masa iniciales y finales de la fase acuosa y de éter usando HPLC y se muestran en la tabla 1. Obsérvese que las cantidades de $ZnCl_2$ y HCl se muestran como una cantidad combinada porque aparecen como un único pico en el cromatograma de HPLC.

Después del experimento de extracción se transfirieron 0,985 g de la fase de éter cargada a un vial de 10 ml limpio. A esta fase de éter cargada se le añadieron 0,26 g de agua. Inmediatamente se formaron dos fases: una fase de éter en la parte superior y una fase acuosa en la parte inferior. Se sacudió esta mezcla durante 1 minuto y entonces se dejó sedimentar durante 30 minutos. Se determinaron de nuevo las fracciones en masa iniciales y finales de la fase acuosa y de éter usando HPLC y se muestran en la tabla 2.

A partir del balance de masas se estimó que se transfirió aproximadamente el 51,5% en peso de $ZnCl_2$ a la fase de éter, junto con el 14,6% en peso del agua. Aunque no pudo encontrarse glucosa en la fase de éter mediante análisis de HPLC, a partir del experimento de retroextracción se determinó que se transfirió aproximadamente el 2% en peso

de glucosa a la fase de éter. Se estimó que la pérdida de DIPE en la fase acuosa era sólo del 0,25% en peso. Se encontró que la retroextracción de $ZnCl_2$ con agua era muy eficaz: ya con una razón de agua con respecto a éter cargado de 1:3,8 se retroextrajo más del 99,9% en peso del $ZnCl_2$ y el HCl. Esto condujo a una disolución de $ZnCl_2$ del 23,3% en peso. Con una razón de agua con respecto a éter cargado más baja pueden obtenerse disoluciones mucho más concentradas.

Tabla 1 resultados de extracción de $ZnCl_2$ con di-isopropil éter a 298 K.

Fracciones	Ac. inicial	Ac. final	Éter inicial	Éter final
$ZnCl_2$ + HCl	0,66	0,54	0	0,10
Glucosa	0,064	0,107	0	0
Agua	0,27	0,35	0	0,012
DIPE	0	0,012	1	0,089

Tabla 2 Resultados de retroextracción con agua.

Fracciones	Ac. inicial	Ac. final	Éter inicial	Éter final
$ZnCl_2$ + HCl	0	0,233	0,10	0,002
Glucosa	0	0,0013	0	0
Agua	1	0,763	0,012	0,01
DIPE	0	0,003	0,089	0,988

Este ejemplo muestra que DIPE es un agente de extracción muy eficaz para retirar $ZnCl_2$ a altas concentraciones de $ZnCl_2$. Tiene una selectividad de $ZnCl_2$ con respecto a glucosa muy alta y puede retroextraerse muy eficazmente mediante la simple adición de agua.

Por tanto, se ha descrito la invención mediante referencia a determinadas realizaciones comentadas anteriormente. Se reconocerá que estas realizaciones son susceptibles de diversas modificaciones y formas alternativas bien conocidas por los expertos en la técnica.

Por consiguiente, aunque se hayan descrito realizaciones específicas, éstas solo son ejemplos y no son limitativas para el alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Método para aislar monosacáridos y/u oligómeros de sacárido de una disolución que comprende además agua y un hidrato de sal fundida, comprendiendo dicho método la etapa de añadir a la disolución una cantidad eficaz de un antidisolvente seleccionado del grupo que consiste en cetonas que tienen cuatro o más átomos de carbono; éteres; alcanonitrilos; y mezclas de los mismos, precipitando de ese modo al menos los oligómeros de sacárido de la disolución.

2. Método según la reivindicación 1, en el que los oligómeros de sacárido precipitan de la disolución tras la adición del antidisolvente, y los monosacáridos permanecen al menos parcialmente en disolución.

3. Método según la reivindicación 1, en el que tanto los oligómeros de sacárido como los monosacáridos precipitan de la disolución tras la adición del antidisolvente.

4. Método según la reivindicación 2, en el que se aumenta la solubilidad de los monosacáridos en la disolución mezclando el antidisolvente con un alcanol antes de la adición a la disolución.

5. Método según la reivindicación 4, en el que el alcanol es metanol, etanol, o una mezcla de los mismos.

6. Método según la reivindicación 3, en el que se disminuye la solubilidad de los monosacáridos en la disolución añadiendo además a la disolución un alcano o un compuesto aromático.

7. Método según la reivindicación 2, en el que los oligómeros precipitados se separan de la disolución en un plazo de 15 minutos tras la adición del antidisolvente a la disolución.

8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la adición del antidisolvente va precedida por una extracción del hidrato de sal fundida con un agente de extracción selectivo.

9. Método según la reivindicación 8, en el que el agente de extracción es un fosfato de trialquilo, en particular fosfato de tributilo (TBP).

10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución que comprende oligómeros de sacárido, monosacáridos, agua e hidrato de sal fundida se prepara disolviendo un material que contiene celulosa en el hidrato de sal fundida, e hidrolizando celulosa disuelta para formar oligómeros de sacárido y monosacáridos.

11. Método según la reivindicación 10, en el que se recirculan oligómeros de sacárido aislados a la etapa de hidrólisis de celulosa.

12. Método según la reivindicación 10, en el que se recirculan monosacáridos aislados a la etapa de hidrólisis de celulosa.

13. Uso del método según la reivindicación 3 en un procedimiento de densificación de biomasa.

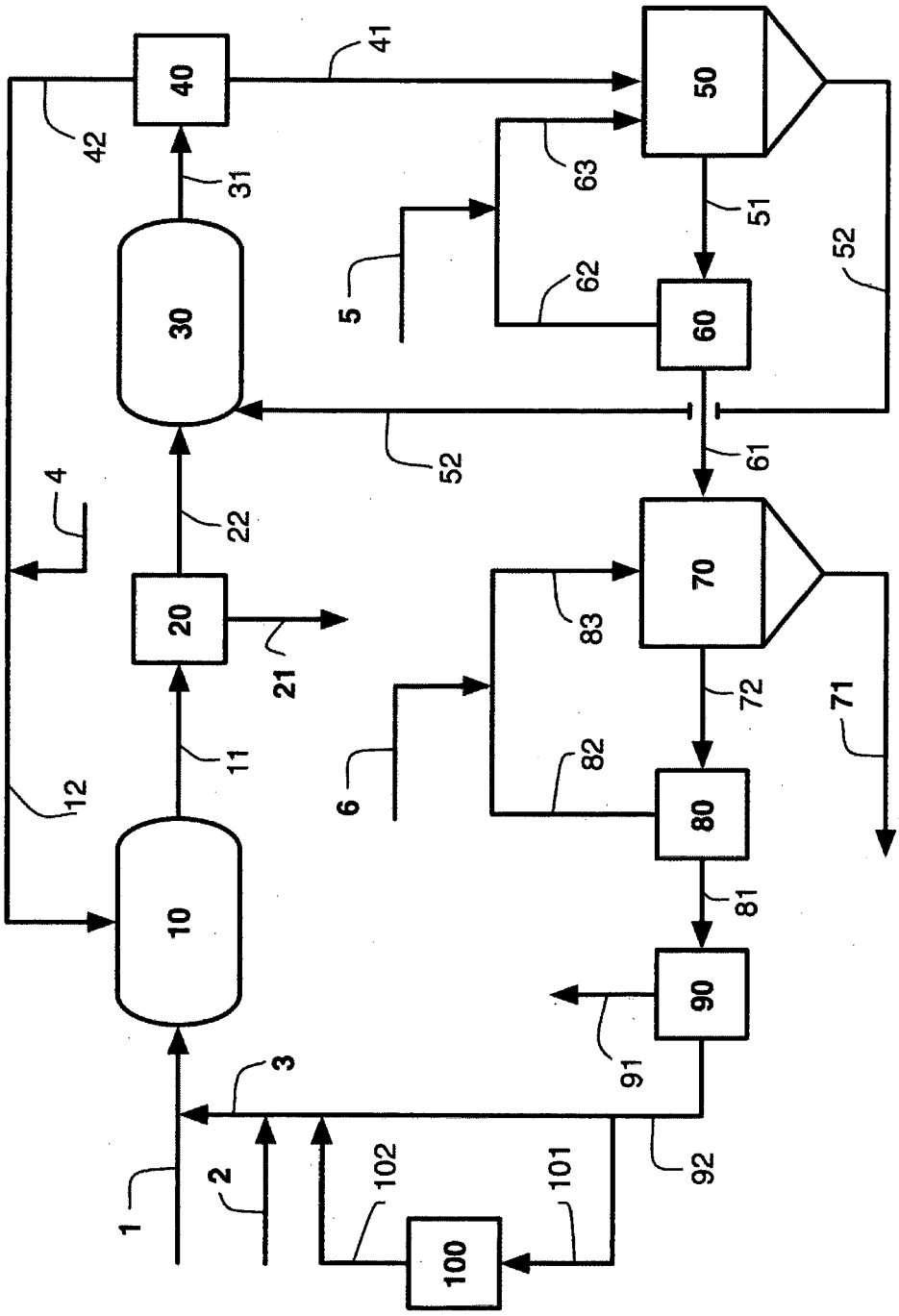
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
1
2
3
4
5
6
11
12
21
22
31
41
42
51
52
61
62
63
71
72
81
82
83
91
92
101
102

FIG. 1

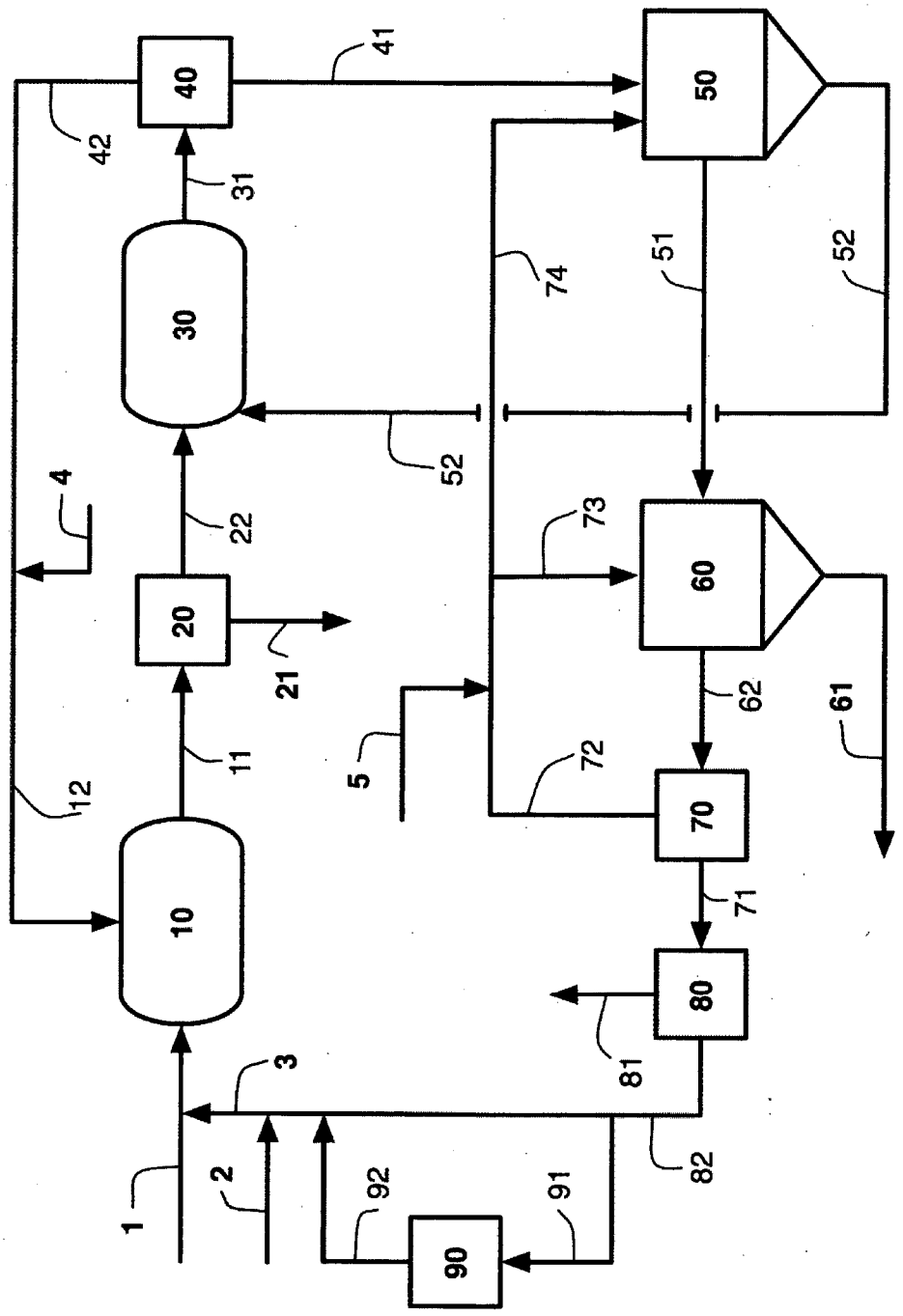
10
20
30
40
50
60
70
80
90
1
2
3
4
5
11
12
21
22
31
41
42
51
52
61
62
71
72
73
74
81
82
91
92

FIG. 2

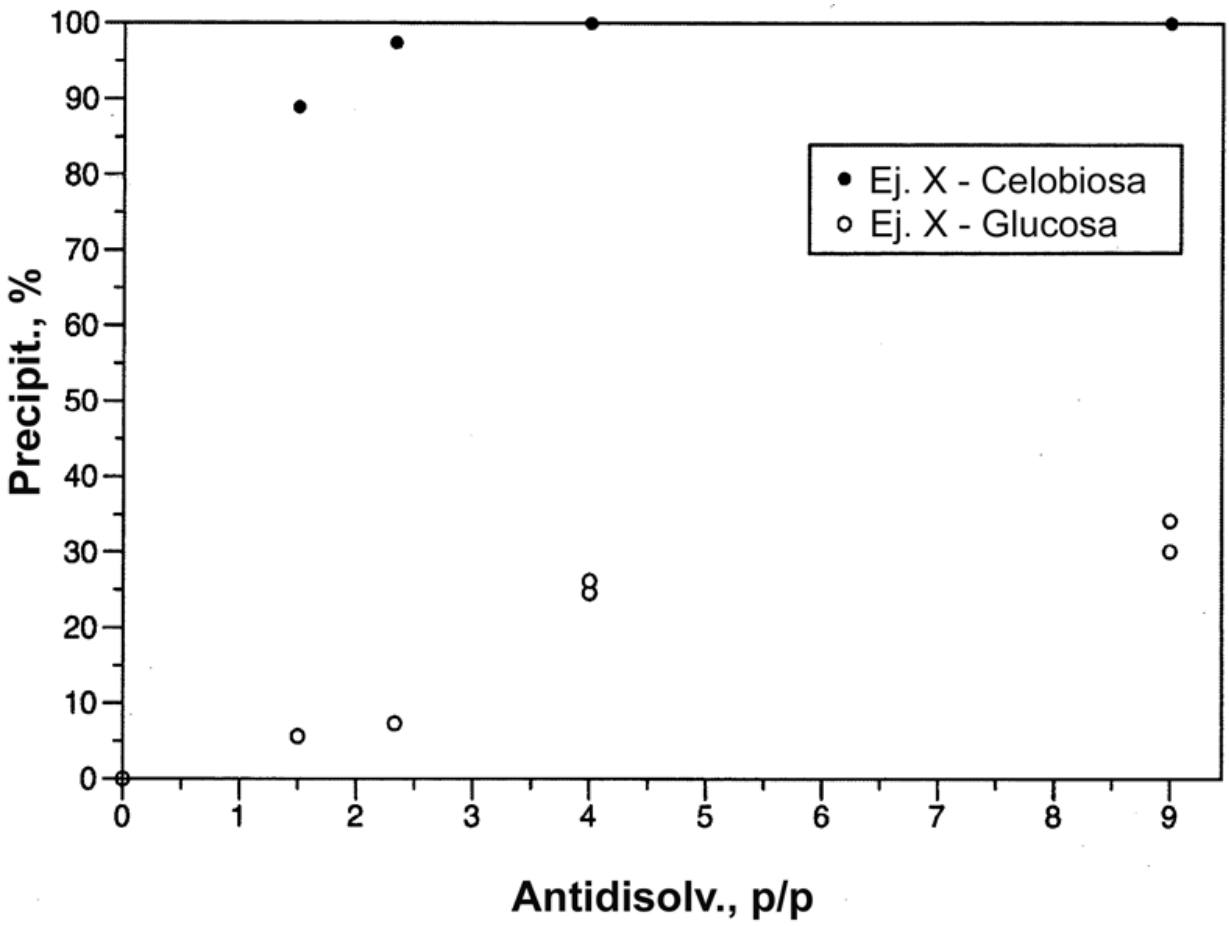
Precipit., %
Antidisolv., p/p
Ej. X - Celobiosa
Ej. X - Glucosa
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9

FIG. 3