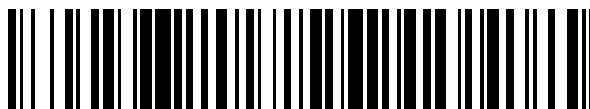


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 163**

51 Int. Cl.:

C13K 1/04 (2006.01)
C22C 38/40 (2006.01)
C13K 1/02 (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01)
C12P 7/10 (2006.01)
C08L 97/02 (2006.01)
B01D 11/02 (2006.01)
C08H 8/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.03.2008** **PCT/SE2008/000182**
87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2008** **WO08108709**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2008** **E 08724114 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016** **EP 2132351**

54 Título: **Método de hidrólisis ácida de material de lignocelulosa para extracción de sacáridos**

30 Prioridad:

08.03.2007 SE 0700578

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2017

73 Titular/es:

SEKAB E-TECHNOLOGY AB (100.0%)
BOX 286
891 26 ORNSKOLDSVIK, SE

72 Inventor/es:

VAN DER MEULEN, TORBJÖRN;
FRANSSON, GUNNAR;
SUNDLÖF, LARS y
LINDSTEDT, JAN

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 605 163 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de hidrólisis ácida de material de lignocelulosa para extracción de sacáridos

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al uso de un material comparativamente económico en un aparato que se usa en la extracción de sacáridos de material de lignocelulosa por medio de hidrólisis. Con hidrólisis, en este sentido, quiere decirse que se extraen determinadas sustancias de un material por medio de un ácido en estado líquido a una temperatura determinada y una presión determinada y durante un tiempo determinado, es decir, se refiere a una hidrólisis ácida. El tipo de ácidos que se plantean en la hidrólisis son ácidos minerales fuertes y dióxido de azufre (SO_2), que se añaden a una disolución acuosa en forma de gas. Los ácidos minerales habituales son ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico. El material de lignocelulosa puede ser cualquier material conocido de este tipo. Uno dominante entre el material de lignocelulosa es la madera, que se encuentra en árboles de hoja caduca así como en coníferas. También se incluye un gran número de otras plantas en el concepto de material de lignocelulosa, tal como bagazo, paja, tallos de maíz. Los materiales producidos a partir de (basados en) material de lignocelulosa, tales como, por ejemplo, papel de desecho, también pueden tener la posibilidad de ser material de partida.

Las sustancias que se extraen del material de lignocelulosa son sacáridos en forma de pentosas, así como de hexosas. Cuando la materia prima o el material de partida consiste, entre otras cosas, en madera, en cualquier forma conocida, tal como serrín, virutas de mayor extensión que el serrín y las astillas de madera, en primer lugar se libera hemicelulosa que contiene tanto pentosas como hexosas, y luego celulosa en forma de glucosa, que es una hexosa.

25 **Técnica anterior**

Existe una pluralidad de motivos para extraer sacáridos de material de lignocelulosa. Uno es que los sacáridos se usan para la producción de etanol a través de fermentación. Se conoce desde hace mucho tiempo (siglos) que por medio de hongos levadura, las hexosas se convierten en etanol. Hoy en día hay acceso a hongos levadura que convierten pentosas en etanol, es decir, no es necesario que la base de material de partida o materia prima para la producción de etanol se limite actualmente a las hexosas.

Durante un tiempo relativamente largo se han extraído sacáridos de material de lignocelulosa por medio de hidrólisis ácida con el uso de ácido mineral altamente diluido con agua, por ejemplo una disolución de ácido sulfúrico. Aunque el ácido concentrado se diluya considerablemente con agua, la disolución es fuertemente ácida, y por tanto tiene un valor de pH bajo, por ejemplo dentro del intervalo de 0-4. Pese a que el agua (por sí misma inocua desde el punto de vista de la corrosión) es dominante en la disolución y habitualmente asciende a al menos el 95% en peso, la disolución es fuertemente corrosiva y representa un peligro para el material que entra en contacto con la disolución ácida. La realidad es que, por ejemplo, el ácido sulfúrico concentrado pueden almacenarse muy bien en un recipiente compuesto por hierro en planchas común (= económico), pero si el ácido sulfúrico concentrado se diluye con agua, de modo que la cantidad de agua constituya, por ejemplo, al menos el 95% en peso y la disolución de ácido sulfúrico débil se almacena en el mismo recipiente, éste se destruirá rápidamente por la corrosión. Además, esto es de modo que la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura. Puesto que los expertos en la técnica poseen un completo conocimiento de esto, sus recipientes de hidrólisis y también determinado equipo periférico se han fabricado a partir de materiales de alta calidad desde el punto de vista de la corrosión, que o bien son extremadamente caros o bien muy caros. Hay ejemplos de recipientes de hidrólisis que se han fabricado completamente de zirconio, que es un material extremadamente caro. El titanio y las aleaciones de titanio son otros ejemplos. El berilio se ha propuesto como un material duradero y por tanto adecuado. En la categoría de los materiales muy caros, se incluyen diferentes aleaciones de níquel como el constituyente principal, es decir, la aleación consiste en al menos el 30% (y a menudo más del 50%) en peso de níquel. Existe una pluralidad de nombres diferentes para tales materiales y también una pluralidad de productores diferentes de los materiales. Más adelante en esta publicación, se presentan algunos de tales materiales con sus nombres adjuntos.

Los expertos en la técnica tienen acceso a recopilaciones de tablas, que indican cómo se corroen diferentes materiales en diferentes condiciones. Un ejemplo de una recopilación de tablas de este tipo es "Outokumpu Stainless Corrosion Handbook", 9ª edición, 2004. En la página II:59, hay datos de interés a este respecto. Se han sumergido diferentes materiales en una disolución de ácido sulfúrico diluida considerablemente con agua y que tiene una temperatura de 100°C, y los materiales se han dejado estar en este entorno líquido durante 168 h (7 días). La cantidad de ácido sulfúrico fue del 0,1% en peso y la disolución tenía un valor de pH de 1,7. En la tabla denominada Ácido sulfúrico H_2SO_4 en dicha página, se incluyen los dos aceros inoxidables siguientes, entre otros; calidad 18-10 (norma EN 1.4301, nombre comercial = 304) y calidad 17-12-2.5 (norma EN 1.4436, nombre comercial = 316). (Norma EN es una abreviatura de norma europea). La velocidad de corrosión expresada en milímetros por año (mm/año) era en el caso respectivo >1,0 y 0,1-1,0. Para que un material se considere resistente a la corrosión, el valor debe ser inferior a 0,1 mm/año. Ya a una temperatura de 100°C de la disolución ácida, estos dos materiales caen fuera de dicho concepto de calidad. Es importante observar que las mediciones se han realizado en disoluciones ácidas como tales y en ausencia de otros compuestos químicos.

Además, en la extracción o más bien en la producción de compuestos químicos que difieren completamente de los sacáridos, por ejemplo ácidos carboxílicos aromáticos, existen problemas de corrosión que han forzado a los productores a fabricar recipientes de reacción a partir de materiales muy caros, por ejemplo titanio. Según la solicitud de patente internacional (PCT) WO 93/23359, en la producción de ácidos carboxílicos aromáticos, tales como el ácido tereftálico, es posible reemplazar al menos determinadas partes de los recipientes de reacción de los materiales muy caros titanio y aleaciones de titanio por el material considerablemente más económico acero inoxidable dúplex.

La producción del ácido tereftálico tiene lugar de tal manera que se oxida una sustancia aromática, tal como paraxileno, en un medio de reacción de un ácido monocarboxílico alifático, inferior, por ejemplo ácido acético concentrado, en mezcla con una cantidad baja de agua, en presencia de una mezcla de los catalizadores cobalto manganeso y bromo a una temperatura dentro del intervalo de 180 a 220°C y una presión dentro del intervalo de 8 a 20 bar. La mezcla química resultante con su contenido de ácido tereftálico se transporta desde el reactor de oxidación hasta una serie de recipientes de cristalización donde se extrae el ácido tereftálico y se produce en forma pura.

En la solicitud de patente, se advierte continuamente que una cantidad o contenido demasiado alto de agua en el medio de reacción es perjudicial desde el punto de vista de la corrosión. Además, no se explica si las partes más críticas del aparato o la instalación deben fabricarse a partir de los materiales extremadamente caros o muy caros mencionados anteriormente.

Esto se demuestra, por ejemplo, por la siguiente sección de texto en la solicitud de patente:

Página 5, línea 24 - página 6, línea 2

"Además, no excluimos la posibilidad de que partes de la instalación y/o componentes de la instalación estén fabricados a partir de dos o más materiales, incluyendo un material dúplex y material que tiene resistencia a la corrosión superior a la del acero dúplex en las condiciones de funcionamiento. Por ejemplo, se ha encontrado que en determinadas partes de la instalación, tal como el reactor de oxidación, la composición química puede ser particularmente corrosiva en la fase de vapor como resultado de que el constituyente de agua en la fase de vapor es mayor que en la fase líquida. En tal caso, puede ser preferible fabricar esa parte de la instalación, por ejemplo, el reactor de oxidación y/o el primer recipiente de cristizador, de tal modo que aquellas zonas expuestas a la fase líquida se construyan usando acero dúplex (o un revestimiento del mismo) mientras que aquellas zonas expuestas a la fase de vapor y a la superficie de contacto entre las fases líquida y de vapor se construyan usando un material que tenga resistencia a la corrosión superior (o un revestimiento del mismo), por ejemplo titanio, aleación de titanio o una aleación a base de níquel tal como una aleación de Hastelloy adecuada."

Página 6, línea 24 - página 7, línea 13

"La composición de la mezcla en fase líquida dentro del (de los) recipiente(s) reactor(es) de oxidación comprende típicamente: un 85-97% en peso de ácido acético, un 3-15% en peso de agua, una concentración de bromuro de 300-3000 ppm, un contenido de manganeso de 250-2000 ppm, un contenido de cobalto de 100-2000 ppm y un contenido de sodio de 0-250 ppm. Preferiblemente, el contenido de agua en relación con el contenido de ácido acético/agua es del 3-10% en peso, y los contenidos de cobalto y manganeso pueden ser cada uno de hasta 750 ppm. Habitualmente, del bromo que está presente en la reacción de oxidación, una pequeña proporción del mismo (típicamente de poco más o menos un 20% a un 30 %) está en forma iónica."

Sorprendentemente, se ha descubierto que es particularmente importante el contenido de agua en la mezcla en fase líquida dentro del reactor de oxidación. Hemos descubierto que las condiciones reinantes en la fase de vapor que es generada a lo largo de la reacción de oxidación tienden a ser más severas que en la fase líquida, y el principal factor que contribuye a ello ha sido identificado como el componente de agua presente en el vapor. La cantidad de agua que está presente en la fase de vapor es gobernada por la cantidad que está presente en la fase líquida. A base de limitar la cantidad de agua que está presente en la fase líquida, es posible mantener el contenido de agua en la fase de vapor a un nivel que permite la utilización de aceros dúplex en aquellas partes del reactor que son expuestas a la fase de vapor en funcionamiento. En consecuencia, en un aspecto preferido de la invención el contenido de agua de la mezcla en fase líquida en el reactor de oxidación es mantenido a un nivel no superior al 8% en peso sobre la base de la mezcla de ácido acético/agua, situándose dicho nivel con la máxima preferencia dentro de la gama de valores que va del 4 al 8% en peso. De esta manera, es posible mantener el contenido de agua de la fase de vapor dentro de una gama de valores que hace que sea viable la utilización de aceros dúplex en la zona de la fase de vapor."

Página 8, líneas 9-12.

"La evidencia experimental obtenida de las mediciones de la velocidad de corrosión por medio del ruido electroquímico demuestra que la velocidad de corrosión de la aleación 2507 aumenta al aumentar el contenido de

agua de una típica composición contenida en el reactor de oxidación, pero,”

El documento de patente WO9733035 da a conocer un método de hidrólisis ácida de material de lignocelulosa en el que la disolución ácida comprende desde el 40 hasta el 90% en volumen de un disolvente orgánico que solubiliza lignina seleccionado del grupo que consiste en carbono, cetonas de 2 a 6 átomos de carbono y mezclas de los mismos, desde el 10 hasta el 60% en volumen de agua y un ácido inorgánico fuerte, preferiblemente ácido sulfúrico en una cantidad tal que se proporcione una concentración de 0,01 N a 0,1 N de dicho ácido en dicho sistema hidrodisolvente. Para entornos de ácido sulfúrico altamente diluido, este documento aconseja usar, como material constructivo, acero al carbono, cubierto con un metal de protección, tal como niobio, titanio o zirconio.

Problema técnico

Tal como queda claro a partir de, entre otras cosas, lo que se ha mencionado anteriormente, entre los expertos en la técnica hay una preocupación común, desde el punto de vista de la corrosión, de manipular líquidos en forma de ácidos, y no menos importante, ácidos minerales, diluidos considerablemente con agua. Por tanto, por ejemplo, dentro del campo técnico de la hidrólisis ácida de material de lignocelulosa para extracción de sacáridos, ha habido una convicción de que sólo materiales de alta calidad e incluso materiales de calidad extremadamente alta servirán para la fabricación de recipientes de reacción etc., es decir, el aparato en el que tiene lugar la extracción de los sacáridos. El hecho de que estos materiales tengan un precio muy alto no sólo ha tenido el efecto de dificultar un uso industrial de la tecnología en cuestión, sino también, en algunos casos, incluso de obstruirlo.

La solución

El problema mencionado anteriormente se resuelve mediante la presente invención en forma del uso de material comparativamente económico para la contención de al menos una disolución de ácido mineral fuertemente ácida altamente diluida con agua, por medio de la que se extraen sacáridos del material de lignocelulosa mediante hidrólisis a una temperatura de 175-240°C y una presión de 6-34 bar (0,6-3,4 MPa) así como un tiempo de 1-60 min, caracterizado porque el material comprende, además de hierro en una cantidad de al menos el 50% en peso, al menos cromo en una cantidad del 10,5-30% en peso, níquel en una cantidad del 2,5-29% en peso, y molibdeno en una cantidad del 0-7% en peso.

Se prefiere que el material comprenda, además de hierro en una cantidad de al menos el 50% en peso, al menos cromo en una cantidad del 15-26% en peso, níquel en una cantidad del 5-10% en peso y molibdeno en una cantidad del 1,5-5,5% en peso.

Las reivindicaciones independientes en esta publicación están redactadas, tal como se observa, de forma abierta. Con esto quiere decirse que el material que debe usarse no se describe completamente, es decir, el número total de elementos incluidos y los porcentajes en peso de los mismos no se han definido, sino por otra parte, los elementos que son dominantes en lo que se refiere al peso y la importancia. En cuanto al molibdeno, que habitualmente es un elemento importante, puede omitirse en casos excepcionales.

En dichas reivindicaciones, se definen los cuatro elementos siguientes y se especifican mediante la cantidad; hierro, cromo, níquel y molibdeno. Además de dichos elementos, el material puede contener algún pequeño porcentaje en peso de silicio y manganeso así como pequeñas cantidades de carbono (como máximo el 1,2%), nitrógeno, azufre y fósforo. Hay determinados materiales que se desvían más o menos en cuanto a lo que acaba de mencionarse, y que pese a esto, están comprendidos en el grupo de materiales que es posible usar según la invención.

Dentro de la idea general de la invención está limitar el coste, en las duras condiciones que prevalecen desde el punto de vista de la corrosión en la hidrólisis ácida de material de lignocelulosa con el fin de extraer sacáridos, del material en que consisten las diferentes partes del sistema o aparato, es decir, recipientes de reacción, transportadores de material, tuberías, etc., lo máximo posible, al mismo tiempo que el material resiste el entorno altamente agresivo.

En general, puede decirse que cuanto mayor sea la cantidad de hierro que contiene el material, menor será el coste de producción del material.

En este sentido, han resultado sorprendentemente, entre otros, dos materiales comunes y por tanto comparativamente económicos que funcionarán muy bien desde el punto de vista de la corrosión, y es el acero inoxidable dúplex y el acero inoxidable.

En el grupo de los materiales inoxidables, se incluyen todas las aleaciones de acero que tienen un contenido de cromo superior al 10,5%. El mayor grupo de aceros inoxidables consiste en aceros inoxidables austeníticos (denominados habitualmente sólo aceros inoxidables). Dichos aceros se caracterizan porque normalmente contienen al menos el 50 por ciento en peso (%) de hierro, el 12-30% de cromo y el 7-29% de níquel así como algunos otros metales/sustancias, a menudo molibdeno en el 2-3%. El contenido de carbono en estos aceros es muy bajo, generalmente inferior al 0,05%. El acero inoxidable de este tipo es relativamente fácil de trabajar

mecánicamente. Son moldeables y el bajo contenido de carbono hace que sea más fácil soldar en estos materiales que en muchos otros tipos de acero inoxidable. Por tanto, estos aceros inoxidables austeníticos se usan como aceros estructurales y para conductos de tuberías. Los aceros a prueba de ácidos pertenecen a esta categoría de aceros inoxidables.

5 Los aceros inoxidables ferríticos-austeníticos, también denominados acero inoxidable dúplex, contienen, además de hierro de al menos el 50%, cromo hasta el 29%, níquel (5-8%), molibdeno (1-4%), carbono (inferior al 0,03%) así como nitrógeno (aproximadamente el 0,4%). El material tiene buena resistencia a la corrosión en entornos con altos contenidos de cloruro, y una alta resistencia mecánica, y por tanto es adecuado para, por ejemplo, construcciones en la costa. El acero inoxidable dúplex tiene una resistencia mayor que el acero inoxidable descrito anteriormente. Esto combinado con una buena soldabilidad y buena trabajabilidad significa que el material es muy adecuado para diferentes tipos de construcciones.

15 Aunque existe una pluralidad de materiales que cumplen el criterio de la invención, es decir, que son resistentes a la corrosión en las condiciones de reacción drásticas descritas y de manera simultánea comparativamente económicos de producir y por tanto también de adquirir, en este caso se explican en detalle dos aceros inoxidables dúplex, que cumplen dichos requisitos.

20 Uno de los aceros inoxidables dúplex es de calidad según la norma EN 1.4462 (nombre comercial = 2205) y tiene una especificación (porcentaje en peso) de normalmente:

Fósforo	=	0,02
Silicio	=	1,0
Carbono	=	0,02
Cromo	=	22
Nitrógeno	=	0,17
Manganeso	=	0,5
Molibdeno	=	3,1
Níquel	=	5,5
Azufre	=	< 0,01
Hierro	=	67,7

25 El otro acero inoxidable dúplex es de calidad según la norma grade EN 1.4410 (nombre comercial = SAF 2507) y tiene una especificación (porcentaje en peso) de normalmente:

Fósforo	=	0,02
Silicio	=	1,2
Carbono	=	0,02
Cromo	=	25
Nitrógeno	=	0,28
Manganeso	=	0,3
Molibdeno	=	3,9
Níquel	=	7
Azufre	=	0,002
Hierro	=	62,3

Tal como se observa, en ambos casos, la cantidad de hierro es superior al 60% en peso y en un caso de hasta el 67,7% en peso.

La hidrólisis del material de lignocelulosa puede efectuarse de una pluralidad de formas. A continuación se describe brevemente una forma continua adecuada.

5 Inicialmente se cuece al vapor el material de partida, por ejemplo madera en forma de astillas. Con cocción al vapor quiere decirse que se suministra vapor de agua a los trozos de astilla. Esto proporciona una buena base para la impregnación de las virutas de madera con una disolución de ácido mineral, por ejemplo una disolución de ácido sulfúrico. Una razón de madera/líquido adecuada es 1:3. Tras la impregnación con ácido, se llevan las virutas de madera y la disolución ácida a un primer reactor. Puede ser horizontal o vertical. En el primer reactor, se descompone la parte de hemicelulosa del material de lignocelulosa para dar sacáridos, pentosas y hexosas. Para manejar esto, basta con que la suspensión contenida en el reactor tenga un pH de 1,5-2,3 y que la temperatura sea de 180°C, lo que da una presión de 10 bar. En una disolución de ácido sulfúrico que tiene un pH de 1,5-2,3, la cantidad de ácido sulfúrico (H_2SO_4) es claramente menor del 1% en peso. Esto significa que la cantidad de agua es de más del 99% en peso. El tiempo de flujo adecuado, es decir, el tiempo de tratamiento, en este primer reactor es de 15 minutos. Tras el primer reactor, se lavan los sacáridos y se llevan a un recipiente de recogida. El motivo para separar los sacáridos de la suspensión de material de lignocelulosa que está avanzando es que los sacáridos liberados no deben someterse a la alta temperatura y alta presión y al bajo valor de pH de la disolución ácida que existe en el segundo reactor, donde los sacáridos liberados previamente corren el riesgo de descomponerse y destruirse. Puesto que el líquido de suspensión que contiene sacáridos se ha separado del material de lignocelulosa y se ha transportado, la razón de madera/líquido cambia a 1:2. Se añade ácido sulfúrico adicional a la suspensión de material de lignocelulosa que está avanzando antes del segundo reactor o en conexión con o un momento después de que el material se haya alimentado al interior del reactor. La adición de la disolución de ácido sulfúrico hace que la razón de madera/líquido aumente algo desde 1:2. Este reactor también puede ser de tipo horizontal o vertical, pero el preferido es el último tipo mencionado. Con el fin de controlar la descomposición de la celulosa que queda en el material para dar el sacárido glucosa, no basta con aumentar la adición de ácido, lo que ya se ha descrito, sino que tienen que aumentarse la temperatura así como la presión, por ejemplo hasta aproximadamente 200°C o más, lo que da una presión de aproximadamente 20 bar. Un valor de pH adecuado en el reactor es de 1,7, y para esto, se requiere una concentración de ácido sulfúrico del 0,1% en peso y entonces el resto es agua. El tiempo de flujo adecuado, es decir, el tiempo de tratamiento, en este segundo reactor es de 10 minutos.

El tiempo de tratamiento total en el método de hidrólisis descrito anteriormente asciende a 25 minutos. El tiempo de tratamiento en el caso individual puede variar dentro del intervalo mencionado anteriormente y depende, entre otras cosas de si se usa una, dos o tres etapas de hidrólisis y de qué temperatura se selecciona en la etapa individual. En el caso de tiempos de tratamiento muy cortos, es decir, en la región de 1 minuto, el material de lignocelulosa se somete a tratamiento de explosión con vapor para la extracción de los sacáridos.

El material de lignocelulosa restante, que puede denominarse material de lignina o residuo de lignina, se transporta junto con el líquido de suspensión que contiene el compuesto químico (incluyendo glucosa) desde el segundo reactor hasta el recipiente de recogida mencionado anteriormente. En la siguiente etapa de deshidratación, el residuo de lignina se separa del líquido de suspensión que contiene sacárido, que también puede denominarse hidrolizado. Un aparato adecuado en la etapa de deshidratación es una prensa de filtro de membrana, pero también puede usarse cualquier otro tipo de equipo. Se usan tornillos de tampón para transportar el material de lignocelulosa/lignina entre las diferentes etapas de reacción o tratamiento. En ocasiones el transporte se combina con la deshidratación. Dichos tornillos de tapón también funcionan como bloqueos de presión entre los diferentes recipientes de tratamiento.

También es posible combinar las dos etapas de hidrólisis con una tercera etapa en la que los sacáridos se extraen del material de lignocelulosa por medio de enzimas. Todavía una posibilidad es combinar una etapa de prehidrólisis con ácido seguida por una hidrólisis enzimática de celulosa. En cualquier caso, finalmente se obtiene una fase sólida, que tiene un contenido en sólidos de aproximadamente el 40% en forma de residuo de lignina (contenido en sólidos secos superior al 50% y la fracción de residuo de lignina de la madera de aproximadamente el 40%), así como una fase líquida, que contiene los sacáridos deseados. El uso real posterior de los sacáridos es una elección del productor de los sacáridos. El campo de uso más común es la producción de etanol. El residuo de lignina puede llegar a usarse en combustión, de modo que se controla el contenido en energía del mismo. En cuanto al residuo de lignina, también hay dos campos de uso alternativos. Por ejemplo, pueden producirse gránulos y además, la lignina puede constituir material de partida de base para la producción de una pluralidad de productos útiles. El tratamiento de hidrólisis del material de lignocelulosa no tiene que llevarse a cabo necesariamente de manera continua, por el contrario nada impide que el tratamiento se lleve a cabo por lotes, es decir, de manera discontinua.

Las partes del aparato enumeradas anteriormente, por ejemplo los dos reactores y otros recipientes, tornillos de tapón, aparatos de deshidratación y conductos de tubería o más precisamente todos los aparatos que entran en contacto con la disolución ácida considerablemente ácida altamente diluida con agua, tiene que superar los problemas de corrosión. Esto es independiente de si es el material de lignocelulosa más el líquido de suspensión los que están contenidos o sólo está contenido uno de estos flujos de material. Tal como se ha descrito anteriormente, se da el caso, entre otras cosas, de que una determinada cantidad de líquido se separa de la suspensión y se transporta adicionalmente por separado. En la mayoría de los casos, es toda la mezcla, es decir, el material de

lignocelulosa más la disolución ácida que se transforman bastante rápidamente en un líquido de suspensión que contiene un gran número de sustancias químicas, la que está contenida.

Se ha indicado anteriormente que el acero inoxidable como material comparativamente económico realmente y de manera muy sorprendente resiste las condiciones descritas que son altamente agresivas desde el punto de vista de la corrosión, y que es completamente posible fabricar también el reactor de hidrólisis más atacado en cuanto a la corrosión a partir de tal material de metal en planchas. Puede ser posible reducir adicionalmente el coste del material combinando acero inoxidable con un material de soporte incluso más económico y donde la capa de acero inoxidable esté orientada hacia el interior y en consecuencia en contacto con, por ejemplo, la disolución ácida altamente agresiva.

La invención también comprende la categoría de aparato y se hace referencia a las reivindicaciones encontradas al final de esta publicación.

Ventajas

A partir de un gran número de pruebas (explicadas en el ejemplo de realización más adelante en la publicación), está claro que una pluralidad de tipos de acero inoxidable resisten las condiciones agresivas desde el punto de vista de la corrosión que prevalecen en la hidrólisis ácida de material de lignocelulosa con el fin de extraer sacáridos, que pueden usarse posteriormente para, por ejemplo, la producción de etanol. La resistencia a la corrosión de varios aceros inoxidables no está lejos de la resistencia a la corrosión de varias aleaciones a base de níquel. En cuanto a un caso de aleación a base de níquel, la resistencia a la corrosión de la misma es incluso claramente inferior a la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables.

Algunas de las aleaciones basadas en níquel que tienen alta resistencia a la corrosión se reconocen con el nombre comercial Hastelloy. Hastelloy C-276, por ejemplo, tiene un precio que es aproximadamente cuatro veces el precio de un acero inoxidable dúplex que se prefiere según la invención, a saber, según la norma EN 1.4462 que tiene la descripción comercial 2205.

Puesto que se necesitan varios cientos de toneladas de materiales para construir el aparato descrito, reemplazar la aleación a base de níquel, por ejemplo Hastelloy C-276, por el acero inoxidable según la norma EN 1.4462 implicará un ahorro de $X \cdot 100$ millones de coronas suecas en el coste de construcción de la instalación o el aparato. El valor numérico de X depende de la capacidad de producción del conjunto de aparato o instalación, del tipo de aparatos incluidos, etc. Los materiales extremadamente caros, como por ejemplo el zirconio, tienen un precio de al menos dos veces el precio de Hastelloy C-276.

Una cuestión que es la más relevante para preguntarse es si hay alguna explicación al hecho de que el acero inoxidable en un caso, es decir, cuando está rodeado por una disolución acuosa suministrada con el 0,1% en peso de ácido sulfúrico dando como resultado un pH de la disolución de 1,7, muestra una corrosión significativa ya a una temperatura de la disolución de ácido sulfúrico de 100°C, mientras que el acero inoxidable en el otro caso, es decir, cuando está rodeado esencialmente por la misma disolución de ácido sulfúrico, muestra una resistencia a la corrosión significativa pese a que la temperatura de la disolución de ácido sulfúrico asciende hasta 210°C. No existe ninguna explicación verificada científicamente para esto sino sólo asombro y sorpresa. Una especulación y teoría es que puesto que la disolución de ácido sulfúrico en el segundo caso no sólo consiste en ácido sulfúrico y agua sino también en cantidades más pequeñas y más grandes de diferentes sustancias químicas que se han liberado del material de lignocelulosa, es muy probable que una o más de dichas sustancias liberadas funcionen como agente de protección (protector) para la plancha de acero inoxidable.

Mejor realización

Lo que se menciona bajo este encabezado está limitado en este caso a pruebas muy detalladas, que se explican en el ejemplo a continuación.

Ejemplo 1

Se sometieron a prueba diez materiales diferentes, cinco eran tipos diferentes de aceros inoxidables y cinco eran aleaciones a base de níquel que se esperaba que fueran de alta calidad desde el punto de vista de la corrosión. A partir de cada material, se obtuvieron dos tipos de muestras. Uno de los tipos de muestra tenía las medidas: longitud = 150 mm, anchura = 40 mm y grosor de 2,5 mm. 30 mm desde uno de los lados cortos, había un orificio de perforación rebajado centralmente que tenía un diámetro de 12 mm. 60 mm desde el otro lado corto, se aplicó una junta de soldadura. El segundo tipo de muestra tenía las medidas: longitud = 80 mm, anchura 20 mm y grosor de 2,5 mm. A una distancia de los dos lados cortos, un orificio respectivo estaba rebajado centralmente que tenía un diámetro de 10 mm. La distancia entre los centros de los dos orificios era de 50 mm. A continuación, se dobló la muestra plana, rectangular de modo que se obtuvo una forma de u. Se desengrasaron las muestras planas mencionadas en primer lugar y las muestras con forma de u. Tras pesar cuidadosamente cada una de las muestras, se colocaron en un equipo que consistía en tres barras roscadas que sobresalen de una parte de extremo de un

autoclave. Los orificios rebajados en las muestras hicieron posible enroscar hacia abajo las muestras a lo largo de las barras. Se usó una barra para las muestras planas, mientras que las muestras con forma de u requirieron dos barras con el fin de conseguir espacio. Se insertaron cuñas entre las muestras.

5 En el caso de las muestras con forma de u, las cuñas eran tuercas, que permitieron una determinada compresión de las muestras con forma de u. Se procedió de tal modo con el fin de obtener conocimiento sobre si una tensión del material afectaba a la capacidad de corrosión del material. Se aplicaron cuatro muestras de cada material al equipo, dos planas y dos con forma de u.

10 El corazón del aparato de prueba consistía en un autoclave cilíndrico, cuyas dos partes de extremo podían abrirse y cerrarse. Se introdujo dicho equipo que incluía las muestras en el autoclave y entonces se cerró. Se forró el autoclave con camisa y la camisa contenía elementos eléctricos de modo que la temperatura dentro del autoclave podía fijarse a un nivel deseado. El resto de aparato de prueba consistía en un sistema de tuberías para la circulación de la disolución ácida, sirviendo algunos tanques como recipientes de retención para la disolución ácida,
15 una bomba de alta presión, una válvula de alta presión y una válvula de tres vías. El sistema de aparato también contenía un precalentador justo antes del autoclave y un dispositivo de enfriamiento justo detrás del autoclave así como un filtro de partículas detrás del mismo, y finalmente había un recipiente de presión que contenía nitrógeno conectado al sistema de tuberías para la regulación de la presión. Todas las piezas que estaban expuestas a la disolución ácida consistían en el material Hastelloy C-276.

20 Los tanques de almacenamiento estaban dotados de una disolución de ácido sulfúrico diluida considerablemente con agua en forma de un hidrolizado que contenía sacárido, recogida en una instalación piloto para la extracción de sacáridos a partir de virutas de madera. El valor de pH del hidrolizado era de 1,67. Se analizó el contenido de cloruro del mismo y ascendía a < 5 ppm. Este contenido se consideró bajo en comparación con el que se esperaba que se produjera en condiciones industriales, y por tanto se añadió cloruro de sodio (NaCl) de modo que el contenido de cloruro aumentara hasta 49 ppm.

25 Se inició la circulación del hidrolizado y se fijó el autoclave a una temperatura de 210°C y una presión de 35 bar. Esta alta presión se usó para evitar la formación de vapor de agua. El experimento continuó durante 13 días tras los cuales se descargó del autoclave el equipo mencionado anteriormente que incluía las muestras, tras el enfriamiento. Se desconectaron las muestras y se limpiaron cuidadosamente, tras lo cual se pesaron de nuevo las mismas. La diferencia entre el peso original y el peso tras el experimento era la cantidad o el peso de material que había desaparecido, es decir, que se había corroído. Basándose en este valor numérico en gramos, se calculó el grado de corrosión expresado en milímetros por año.

35 En la tabla 1 a continuación se han recopilado los resultados. En ella, sólo se han incluido las muestras planas (muestras dobles).

Tabla 1

Designación comercial o nombre comercial del material	Designación de calidad N.º de EN	N.º de muestra	Peso orig. g	Peso final g	Dif. g	Grado de corrosión mm/año
316	1.4436	1,2	81,3142	81,1590	0,1552	0,0460
		1,3	81,6056	81,4530	0,1526	0,0452
2205	1.4462	2,1	76,9504	76,9085	0,0419	0,0124
		2,2	76,9830	76,8945	0,0885	0,0262
904	1.4539	3,1	84,6858	84,5463	0,0895	0,0265
		3,2	85,6471	85,5518	0,0953	0,0282
254 SM0	1.4547	4,1	82,1804	82,1330	0,0474	0,0140
		4,2	82,7743	82,7179	0,0564	0,0167
SAF 2507	1.4410	5,1	80,9039	80,8469	0,0570	0,0169
		5,2	79,9447	79,9026	0,0421	0,0125
Inconel 600	2.4816	6,1	86,0582	85,7532	0,3230	0,0957
		6,2	86,4785	86,9001	0,3784	0,1121
Hastelloy C4	2.4610	7,1	90,9217	90,9213	0,0004	0,0001
		7,2	91,6377	91,6230	0,0147	0,0044

Alloy 59	2.4605	8,1	90,3612	90,3431	0,0181	0,0054
		8,2	89,7062	89,7061	0,0001	0,0000
Hastelloy C-276	2.4819	9,1	90,2588	90,2444	0,0144	0,0043
		9,2	89,9583	89,9464	0,0119	0,0035
Inconel C-276	2.4819	10,1	86,9105	86,8704	0,0401	0,0119
		10,2	86,8981	86,8725	0,0256	0,0076

Los cinco primeros materiales en la tabla anterior son ejemplos de aceros inoxidable. Tal como se ha indicado anteriormente, los materiales que tienen un grado de corrosión inferior a 0,1 mm/año se denominan resistentes a la corrosión. Los cinco aceros inoxidable cumplen esto, puesto que el grado de corrosión de todos estos materiales es claramente menor que dicho valor numérico. El mejor resultado entre dichos cinco aceros inoxidable son aquellos con los nombres comerciales 2205, 254 SMO y SAF 2507 (sus números según la norma EN se observan en la tabla anterior), y por tanto se prefiere un uso de algunos de estos materiales según la invención.

El único de estos materiales sometidos a prueba que no es resistente a la corrosión es el material con el nombre comercial Inconel 600, que es una aleación a base de níquel y por tanto tiene un precio del orden de cuatro veces el precio de los aceros inoxidable.

Los otros materiales dentro del grupo de aleaciones a base de níquel son indudablemente resistentes a la corrosión.

En cuanto a las muestras que se sometieron a presión mecánica o tensión mecánica, es decir, las muestras con forma de u, se encontró que ninguna de las muestras tenía problemas alarmantes con picaduras.

Entre los diez materiales estudiados del primer conjunto de pruebas y cuyos resultados se observan en la tabla 1, se seleccionaron cinco materiales prometedores para estudios de corrosión adicionales. Además, se estudió un sexto material en forma de acero inoxidable que tenía la designación de calidad según la norma EN 1.4301. Este material se considera un acero inoxidable de baja calidad. Las muestras para el segundo experimento se realizaron simultáneamente con las muestras para este experimento. Se usaron el mismo equipo y el mismo método en el segundo experimento que en el primer experimento excepto porque el tiempo de exposición aumentó hasta 34 días.

En la tabla 2 a continuación se han recopilado los resultados.

Tabla 2

Designación comercial o nombre comercial del material	Designación de calidad N.º de EN	N.º de muestra	Grado de corrosión mm/año
304	1.4301	A	0,0165
		B	0,0129
2205	1.4462	2	0,0072
		2,3	0,0069
		2,4	0,0057
		2,5	0,0077
		4,3	0,0019
254 SMO	1.4547	4,4	0,0031
		4,5	0,0031
		5	0,0055
SAF 2507	1.4410	5,3	0,0065
		5,4	0,0070
		5,5	0,0070
		8,3	0,0019
		8,4	0,0004
Alloy 59	2.4605	9,0	0,00014
Hastelloy C-276	2.4819	9,3	0,00051

Tal como se observa, el grado de corrosión de todos los materiales es inferior al límite crítico de 0,1 mm/año en un gran margen, lo que significa que todos los materiales se clasifican como resistentes a la corrosión. De manera sorprendente, la corrosión también es mínima para el acero inoxidable relativamente sencillo según la norma EN 1.4301 (nombre comercial 304). El hecho de que las aleaciones a base de níquel muy caras Alloy 59 y Hastelloy C-276 tengan buenos resultados no es sorprendente, sino que se esperaba.

En conclusión, puede estimarse a partir de los resultados logrados y explicado en las dos tablas anteriores que resultó sorprendentemente que dos materiales comunes y por tanto comparativamente económicos, es decir, acero

inoxidable dúplex y acero inoxidable, funcionarán bien desde el punto de vista de la corrosión en la extracción de sacáridos a partir del material de lignocelulosa por medio de hidrólisis ácida.

REIVINDICACIONES

1. Método de hidrólisis ácida de material de lignocelulosa en una instalación con el fin de extraer sacáridos usando un reactor de hidrólisis que entra en contacto con una disolución ácida que tiene un pH dentro del intervalo de 0-4 y en que el agua asciende a al menos el 95% en peso, en el que dicha hidrólisis ácida se lleva a cabo a una temperatura de 175-240°C, una presión de 0,6-3,4 MPa (6-34 bar) y un tiempo de 1-60 min y en el que las partes de dicho reactor de hidrólisis que entra en contacto con dicha disolución ácida consisten en acero inoxidable o acero inoxidable dúplex que comprende, además de hierro en una cantidad de al menos el 50% en peso, al menos cromo en una cantidad del 10,5-30% en peso, níquel en una cantidad del 2,5-29% en peso y molibdeno en una cantidad del 0-7% en peso.
2. Método según la reivindicación 1, en el que dicho acero inoxidable es acero inoxidable austenítico.
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho método se realiza en un procedimiento de producción de etanol a partir de dicho material de lignocelulosa.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que se usa un ácido mineral fuerte o dióxido de azufre.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que dicho ácido mineral fuerte se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico.
6. Método de hidrólisis ácida, que comprende una prehidrólisis con ácido realizada según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 seguida por una hidrólisis enzimática de celulosa.