

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 222**

51 Int. Cl.:

C08B 37/00 (2006.01)

C08B 37/14 (2006.01)

C08H 7/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2011 PCT/EP2011/059020**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2011 WO11154293**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2011 E 11723443 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2580246**

54 Título: **Procedimiento para la separación de ligninas y azúcares de un líquido de extracción**

30 Prioridad:

08.06.2010 FR 1054478

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

05.06.2018

73 Titular/es:

**COMPAGNIE INDUSTRIELLE DE LA MATIERE
VEGETALE CIMV (100.0%)
134-142 Rue Danton
92300 Levallois Perret, FR**

72 Inventor/es:

**DELMAS, MICHEL y
BENJELLOUN MLAYAH, BOUCHRA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 671 222 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la separación de ligninas y azúcares de un líquido de extracción

Campo técnico de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para la separación de ligninas y azúcares de un líquido de extracción, comprendiendo dicho líquido extraído ligninas y azúcares en forma de materia seca.

Antecedentes tecnológicos

La invención se refiere en particular, pero sin limitación implícita, a la separación de ligninas y azúcares en un líquido extraído que se obtiene de un procedimiento para la producción de pasta papelera, ligninas, azúcares y ácido acético y que se describe en la patente europea EP-B1-1180171 (o US-B1-7402224).

10 Dicho procedimiento, entre otros procedimientos de extracción, en particular partiendo de una materia de partida lignocelulósica, permite obtener, además de una fracción sólida que constituye la pasta de papel de la fase orgánica, una fase orgánica que comprende en particular, en solución, azúcares monoméricos y poliméricos y ligninas que resultan de la materia de partida vegetal inicial.

15 En el contexto de la recuperación en valor de todos los productos obtenidos por dicho procedimiento, es importante poder separar las ligninas de los azúcares de forma tan completa como sea posible, sin desnaturalizar la calidad de las ligninas.

Esto también se hace con el fin de evitar obtener, de acuerdo con diferentes técnicas conocidas, una "pasta" formada de ligninas que existen cuando "granos" de lignina se "pegan entre sí mediante" azúcares.

20 Los diferentes procedimientos conocidos permiten en particular obtener industrialmente ligninas degradadas y que comprenden azufre (debiéndose la presencia de azufre al procedimiento de producción).

Las ligninas "Kraft" son un problema en particular.

25 Otro procedimiento conocido del documento EP-1686138 proporciona un procedimiento para la separación y recuperación de una fase líquida de ácido/azúcar de una materia de partida lignocelulósica. Sin embargo, este procedimiento no permite separar las ligninas y no de modo que no se degraden, puesto que en este procedimiento las ligninas se aglomeran para dar un producto "derivado de lignofenol" obtenido durante el procedimiento por impregnación de la materia de partida usando un "derivado de fenol".

La presente invención se dirige a proporcionar un procedimiento de separación, en particular uno que es muy eficaz en un medio ácido, que evita cualquier fenómeno de aglomeración de las partículas de lignina, es decir, que previene la formación de agregados compuestos de ligninas y azúcares.

30 Breve resumen de la invención

Con este objetivo, la invención proporciona un procedimiento para separar ligninas y azúcares de un líquido de extracción, denominado líquido extraído, que comprende en forma de materia seca ligninas y azúcares, caracterizado porque consiste en:

35 a) concentrar el líquido extraído, en particular por evaporación, con el fin de obtener un líquido concentrado que comprende materia seca en una proporción de entre 60 y 70% en peso:

b) producir una solución mezclando el líquido concentrado con agua en partes iguales en peso;

c) agitar la mezcla con el fin de producir una dispersión de ligninas en la mezcla y obtener una suspensión estable de las ligninas en la solución;

40 d) filtrar la solución que comprende las ligninas suspendidas, en particular usando un filtro-prensa, con el fin de separar las ligninas en suspensión en la solución,

en cuyo procedimiento:

- el mezclamiento se lleva a cabo introduciendo el líquido concentrado en el agua;

- la temperatura de la solución, durante la suspensión, es entre 50°C y 60°C.

45 Por lo tanto, según la invención, la separación de las ligninas y azúcares se basa en la propiedad hidrófoba de la lignina.

Antes de la separación adecuada por filtración, se lleva a cabo así una suspensión estable de las ligninas en un medio acuoso.

Además, la suspensión estable permite evitar todos los fenómenos de aglomerados y bloqueo u obstrucción en diferentes corrientes que fluyen y también en las membranas de filtración.

La suspensión de acuerdo con la invención, antes de la filtración permite separar partículas individuales de ligninas de la solución de azúcares y de esta forma obtener condiciones óptimas para la filtración en este estado físico de suspensión.

5

De acuerdo con otras características de la invención:

- la agitación de la solución se lleva a cabo por rotación;

- después de la etapa de filtración d), el material filtrado se seca con el fin de obtener las ligninas en forma de un polvo, el tamaño de cuyas partículas es entre 20 y 50 micrómetros;

10 - la materia seca comprende, en peso, aproximadamente 50% de ligninas y aproximadamente 50% de azúcares y otros productos;

- a 50°C, la viscosidad de la solución es igual a aproximadamente 0,26 Pa.s y la densidad de la solución es igual a aproximadamente 1,074;

- la suspensión obtenida en la etapa c) es estable, a temperatura ambiente, durante al menos dos horas;

15 - el líquido extraído se obtiene de un procedimiento para la producción de pasta de papel, ligninas, azúcares y ácido acético, que comprende las etapas sucesivas que consisten en (i) poner juntas plantas anuales o perennes, usadas enteras o partes, que constituyen la materia de partida lignocelulósica inicial, y una mezcla de ácido fórmico que comprende al menos 5% en peso de ácido acético que se lleva a una temperatura de reacción de entre 50°C y 115°C; y (ii) posteriormente separar, a presión atmosférica, la fracción sólida que constituye la pasta de papel de la fase orgánica, que comprende en particular, en solución, los ácidos fórmico y acético de partida, azúcares monoméricos y poliméricos disueltos, ligninas y ácido acético que proceden de la materia de partida vegetal inicial; comprendiendo el procedimiento adicionalmente una etapa preliminar que consiste en llevar a cabo una preimpregnación de la materia vegetal a presión atmosférica y a una temperatura inferior en al menos 30°C a la temperatura de reacción.

20

25 La operación en la que el líquido extraído y el agua se ponen en contacto, con el fin de producir la dispersión, y la formación de suspensión se llevan a cabo a 55°C más o menos 5°C.

La temperatura obtenida después de llevar a cabo el mezclado, para el líquido extraído concentrado, en particular, después de evaporación, puede estar inicialmente a una temperatura mayor, por ejemplo, del orden de 80°C.

30 La operación en la que el líquido extraído concentrado se pone en contacto con agua se lleva a cabo, por ejemplo, en un recipiente en el que primero se introduce el agua y en el que después se introduce el líquido concentrado con agitación por rotación, por ejemplo usando una turbina, con el fin de obtener el efecto de dispersión y suspensión.

Los ensayos han mostrado que la suspensión es estable, a temperatura ambiente, durante al menos dos horas.

35 Diferentes ensayos también han permitido observar que esta estabilidad es prácticamente independiente de la temperatura y por lo tanto que el enfriamiento desde la temperatura de mezclado con agua a temperatura ambiente no tiene impacto en la estabilidad.

Después de filtración, en particular en un filtro-prensa, se obtiene una torta de filtración prensada de ligninas, y también un filtrado denominado líquido que comprende azúcares.

40 Además del líquido que comprende azúcares recuperado directamente por filtración, que corresponde a aproximadamente tres cuartos del volumen total del líquido que comprende azúcares, aproximadamente un cuarto del líquido que comprende azúcares se recupera posteriormente por lavado de la torta de filtración prensada de ligninas.

Después de lavado, el contenido de azúcares de la torta de filtración de ligninas es menor de 1%.

45 Se encuentra que las características físicas y químicas de las ligninas no se modifican de ninguna forma por el procedimiento de separación según la invención.

En particular, en el contexto del procedimiento mencionado antes de acuerdo con la patente EP-B1-1180171, las ligninas retienen las características fisicoquímicas que presentan cuando se obtienen del procedimiento.

Breve descripción de la figura

50 La figura única adjunta como un anexo representa, en forma esquemática, una instalación para la implementación del procedimiento de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de la figura y del procedimiento

La figura da una representación esquemática de un evaporador 10 en el que se introduce un líquido de extracción o líquido extraído con el fin de llevar a cabo la concentración del mismo por evaporación.

5 La evaporación se lleva a cabo, por ejemplo, hasta que se obtiene una concentración de la materia seca preferiblemente de 65% en peso.

Posteriormente, se introduce el líquido concentrado mediante una tubería 12, a un recipiente 14.

El recipiente 14 está equipado con medios 16 para agitar mediante rotación.

El producto comprende una fuente 18 de agua que se calienta, por ejemplo, a aproximadamente 50°C.

10 El calentamiento del agua presente en la reserva o fuente 18 se puede llevar a cabo, por ejemplo, poniendo el agua en contacto alrededor del recipiente 14 en el que se introducen el líquido concentrado y el agua más calientes.

Una bomba 20 permite, por una parte, la circulación del agua desde la fuente 18 alrededor del recipiente, y por otra parte permite introducir el agua en el recipiente 14 por la tubería 22.

De acuerdo con la invención, el mezclamiento del líquido concentrado/agua se lleva a cabo por tratamiento de sucesivos lotes y tiene lugar introduciendo primero el agua y después el líquido concentrado en el agua.

15 Al terminar el mezclamiento y la dispersión para la suspensión estable de las ligninas en la solución llevada a cabo en el recipiente 14, la solución que comprende las ligninas suspendidas se extrae del recipiente por una tubería 24 y una bomba 26.

Esta solución, que comprende ligninas en suspensión estable, posteriormente se introduce en un filtro-prensa 28 con el fin de separar las ligninas en suspensión en la solución.

20 El filtro prensa comprende medios 30 que pueden permitir introducir aire comprimido para operaciones de soplado.

El filtro prensa 28 también está conectado a la fuente de agua 18 por una tubería 32 que permite la introducción, en el filtro-prensa de agua para el lavado de la torta de filtración de ligninas filtrada y prensada.

25 La figura también da una representación esquemática de una tubería de salida 34 por la cual se recupera el líquido que comprende azúcares 36 que resulta del prensado y una tubería 38 por la cual se recupera el líquido de lavado acuoso 40 de la torta de filtración de ligninas filtrada y prensada.

La recuperación total del líquido que comprende azúcares es resultado de la suma del líquido que comprende azúcares 36 obtenido directamente por prensado y del líquido que comprende azúcares presente en el líquido de lavado acuoso 40.

El recipiente 14 y su medio de dispersión 16 son suministrados, por ejemplo, por PMS.

30 Un ejemplo de equipamiento para la agitación por rotación, también conocido como "dispositivo de mezclamiento de rotor/estátor", de PMS (Pompes et Mélangeurs Michel Sarrazin) se describe y representa en el documento FR-B1-2868336.

35 Dicho mezclador, usado para los ensayos descritos en detalle más adelante, permite llevar a cabo la dispersión usando una turbina, cuya velocidad de rotación es entre 10.000 y 15.000 revoluciones por minuto para un perímetro de turbina de 20 milímetros para el equipamiento usado en el laboratorio, es decir, con una correspondencia para un perímetro de turbina de 140 milímetros para una instalación piloto, de 1.700 a 2.100 revoluciones por minuto.

En las condiciones de implementación del procedimiento según la invención, el tamaño de las partículas de lignina es entre 20 y 50 micrómetros, y la estabilidad de la suspensión, siempre mayor de al menos dos horas, se confirmó por el método de medición óptica "Turbiscan".

40 El filtro-prensa usado, por ejemplo de Faure o Choquenot, es del tipo de membrana de polipropileno que comprende varios platos que se cargan con la suspensión a una presión predeterminada, por ejemplo igual a 5 bar.

Posteriormente se lleva a cabo una etapa de lavado, seguido de una compactación final.

El lavado permite recuperar el total de los líquidos que comprenden azúcares y eliminar el ácido residual de la torta de filtración de ligninas.

45 El lavado se puede llevar a cabo con agua a aproximadamente 50°C o combinando aire y agua (lavado/soplado).

Para los diferentes ensayos, la relación de líquido concentrado/agua por peso es siempre igual a 1 y la temperatura de la mezcla es igual a aproximadamente 50°C.

ES 2 671 222 T3

Para la filtración se usa, en una primera etapa, los siguientes parámetros:

- presión de filtración: 5 bar
- presión de lavado: 2,5 bar
- temperatura: el líquido de lavado acuoso se envía a una temperatura de modo que "recaliente" la torta de filtración y se lleve a cabo el lavado a una temperatura mayor de 40°C.
- lavado hasta un pH de aproximadamente 4
- la compactación se lleva a cabo a una presión de 7 bar.

Los ejemplos de resultados para una suspensión de ligninas que proceden de una materia de partida vegetal compuesta de paja de trigo se dan en las siguientes tablas.

10 1. Suspensión

Ensayo	Líquido de ext. A (kg)	Líquido de ext. T (°C)	Líquido de ext. MS (%)	Agua A (kg)	Agua T (°C)	Tiempo de agitación (min)	Velocidad de la turbina (rpm)
1	100	80	55,94	100	50	5	1800
2	100	72	52,4	100	55	5	1800

2. Filtración

Ensayo	Dispersión A (kg)	Dispersión T (°C)	Entrada de filtro T (°C)	Filtración P (bar)	Filtración D (min)	Precompactación P (bar)
1	72	58,8	51	5	15	5
2	100	55	46	5	50	5

3. Lavado

15 Ensayo 1

Líquido de lavado acuoso A (kg)	Líquido de lavado acuoso T (°C)	Lavado P (bar)	Lavado D (min)	Compactación P (bar)
24	46	5	60	7

Ensayo 2

Líquido de lavado acuoso A (kg)	Líquido de lavado acuoso T (°C)	Lavado P (bar)	Unidad de lavado D (min)	Soplado P (bar)	Unidad de soplado D (min)	Lavado D (min)	Compactación P (bar)
65,5	48-40	5	3	5	B1 = 10 min, B2 a B8 = 7 min	80	7

4. Balance de materia

20 Ensayo 1

	Suspensión	Líquidos que comprenden azúcares	Ligninas	Líquido de lavado acuoso
A (kg)	72,0	58	19	24
Acidez (%)	19,68	27,87	2,96	2,00
Ácidos (kg)	14,18	16,17	0,56	0,48
H ₂ O (kg)	37,22	32,52	7,12	23,19
MS (%)	28,65	16,07	59,59	1,38
MS (kg)	20,64	9,32	11,32	0,33

Ensayo 2

ES 2 671 222 T3

	Suspensión	Líquidos que comprenden azúcares	Ligninas	Líquido de lavado acuoso
A (kg)	100,0	74	21	65,5
Acidez (%)	21,00	22,35	2,90	1,40
Ácidos (kg)	21,00	16,54	0,62	0,92
H ₂ O (kg)	53,23	48,59	7,52	60,53
MS (%)	25,77	11,98	61,21	2,65
MS (kg)	25,77	8,87	12,85	4,05

La invención también se puede implementar en un mezclador de sólido/líquido que funciona de forma continua, por ejemplo mediante un dispositivo "magic LAB®" equipado con un módulo de dispersión de una etapa "Ultra-Turrax®" vendidos por IKA®-Werke GmbH & Co. KG, D-79219, Staufen, Alemania.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la separación de ligninas y azúcares de un líquido de extracción que se obtiene de un procedimiento para la producción de pasta de papel, ligninas y azúcares, partiendo de una materia de partida lignocelulósica, denominado líquido extraído, que comprende, en forma de materia seca (MS), ligninas y azúcares, caracterizado porque consiste en:
- a) concentrar el líquido extraído, en particular por evaporación, con el fin de obtener un líquido concentrado que comprende materia seca en una proporción de entre 60 y 70% en peso;
- b) producir una solución mezclando el líquido concentrado con agua en partes iguales en peso;
- 10 c) agitar la mezcla con el fin de producir una dispersión de las ligninas en la mezcla y obtener una suspensión estable de las ligninas en la solución;
- d) filtrar la solución que comprende las ligninas suspendidas, en particular usando un filtro-prensa, en cuyo procedimiento:
- dicho mezclamiento se lleva a cabo introduciendo el líquido concentrado en el agua;
- la temperatura de la solución, durante la suspensión, es entre 50°C y 60°C.
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque dicha agitación de la solución se lleva a cabo por rotación.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque después de la etapa de filtración d), la materia filtrada se seca con el fin de obtener ligninas en forma de un polvo, el tamaño de cuyas partículas es entre 20 y 50 micrómetros.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha materia seca comprende, en peso, aproximadamente 50% de ligninas y aproximadamente 50% de azúcares y otros productos.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a 50°C, la viscosidad de la solución es igual a aproximadamente 0,26 Pa.s y la densidad de la solución es igual a aproximadamente 1,074.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión obtenida en la etapa c) es estable, a temperatura ambiente, durante al menos dos horas.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho líquido extraído se obtiene de un procedimiento para la producción de pasta de papel, ligninas, azúcares y ácido acético, que comprende las etapas sucesivas que consisten en (i) poner juntas plantas anuales o perennes, usadas enteras o partes, que constituyen la materia de partida lignocelulósica inicial, y una mezcla de ácido fórmico que comprende al menos 5% en peso de ácido acético que se lleva a una temperatura de reacción de entre 50°C y 115°C; y (ii) posteriormente separar, a presión atmosférica, la fracción sólida que constituye la pasta de papel de la fase orgánica, que comprende en particular, en solución, los ácidos fórmico y acético de partida, azúcares monoméricos y poliméricos disueltos, ligninas y ácido acético que proceden de la materia de partida vegetal inicial; comprendiendo dicho procedimiento adicionalmente una etapa preliminar que consiste en llevar a cabo una preimpregnación de la materia vegetal a presión atmosférica y a una temperatura inferior en al menos 30°C a la temperatura de reacción.
- 30
- 35

Fig.1

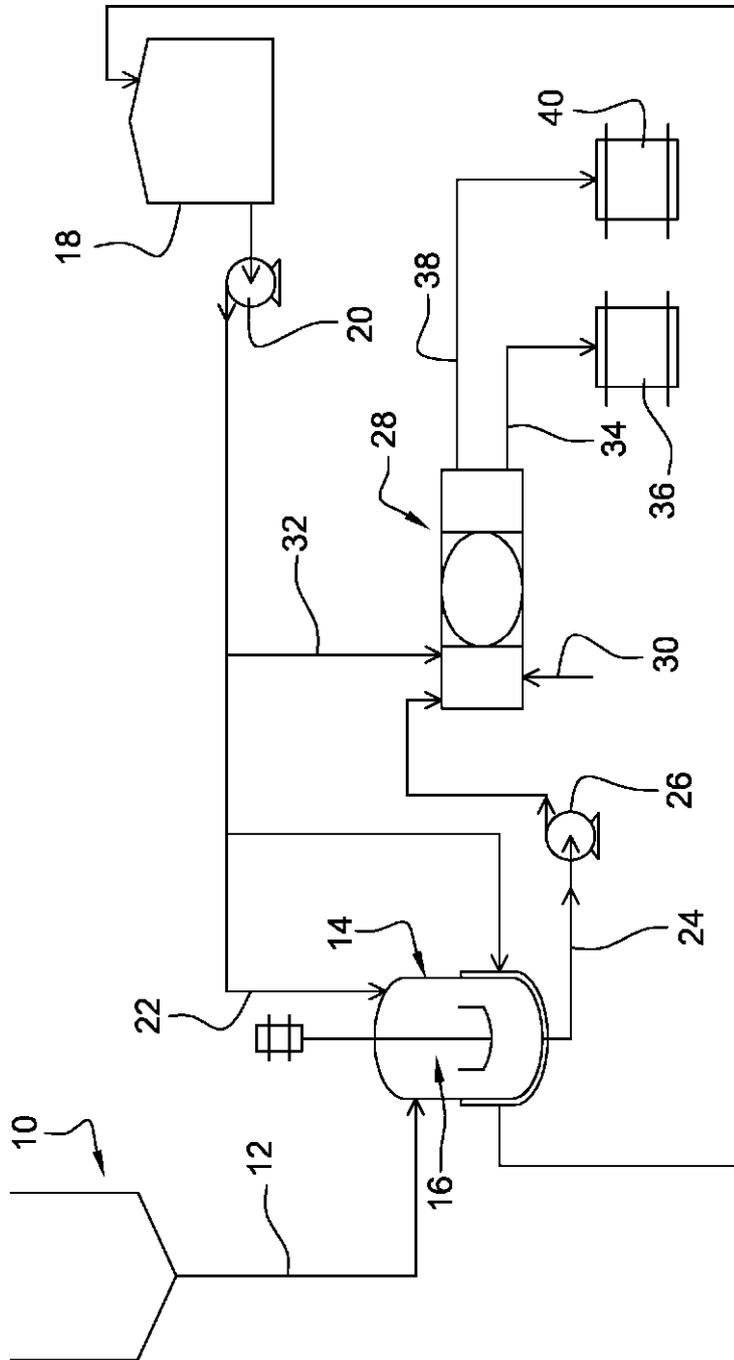


Figura única