

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 853**

51 Int. Cl.:

C08B 37/14	(2006.01)
B01J 3/00	(2006.01)
D21C 1/02	(2006.01)
D21C 1/10	(2006.01)
C08H 7/00	(2011.01)
C08H 8/00	(2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2013 PCT/FI2013/050723**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14009604**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2013 E 13816161 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 2872536**

54 Título: **Método para extraer biomasa**

30 Prioridad:

11.07.2012 FI 20120229

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

30.04.2020

73 Titular/es:

**CH-BIOFORCE OY (100.0%)
Ahventie 4 A 21-22
02170 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

VON SCHOULTZ, SEBASTIAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 757 853 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 para extraer biomasa

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para extraer azúcares y sus derivados y los correspondientes polisacáridos especialmente hemicelulosas de la biomasa lignocelulósica con agua caliente. En particular, la presente innovación se refiere a un método para producir una alta concentración de extracto de hemicelulosa de alta pureza con el uso mínimo de agua. El extracto se circula a través de la biomasa varias veces y como resultado la concentración de las hemicelulosas en la fase acuosa aumenta. El circuito de circulación es vital con el fin de que el material que no es hemicelulosa como la lignina, sea re-adsorbido en la biomasa. La circulación permite también
10 condiciones suaves de extracción respecto de la temperatura, presión y pH ya que el método no requiere una extracción máxima durante el primer circuito de extracción. Se consigue una oxidación y degradación mínimas de las hemicelulosas al retirar virtualmente todo el aire y especialmente el gas oxígeno del interior de los poros de la biomasa durante una etapa de impregnación asistida por presión reducida. La concentración del extracto aumenta al usar el mismo extracto en varias extracciones de biomasa nueva y previamente no extraída.

15 Descripción de la técnica relacionada

La biomasa basada en la madera contiene aproximadamente 25% de hemicelulosas. La extracción de biomasa es un procedimiento muy bien conocido y tradicionalmente se ha extraído con medios alcalinos. Durante este tipo de tratamiento, las hemicelulosas se degradan y el material fibroso se descompone.

La extracción tradicional solamente con agua caliente degrada los azúcares en compuestos tóxicos como el furfural.

20 La explosión de vapor es otro método bien conocido para extraer carbohidratos de la biomasa. Sin embargo, incluso este método implica la formación de compuestos tóxicos.

Un método reciente para extraer hemicelulosas de la biomasa implica una extracción con agua caliente en flujo continuo. El problema con este método es, que se produce un extracto muy diluido que contiene hasta un 30% de impurezas de lignina (documento WO 2009/122018 y Leppänen et al.: Pressurized hot water extraction of Norway spruce hemicelluloses using a flow-through system, Wood Sci Technol (2011) 45:223-236).
25

Todos los métodos conocidos de extracción de hemicelulosas dan como resultado un contenido de sólidos del extracto extremadamente bajo, y requiere una concentración costosa del extracto. Esto da como resultado un producto económicamente inadecuado para el transporte y tratamiento adicional (documentos WO0034568, US2008029233, US8136747, DE3225074).

30 Una patente reciente WO2007090926 describe un método para recuperar hemicelulosas con una concentración mayor mediante hidrólisis con vapor. El inconveniente de esta aproximación es que la hidrólisis implica siempre la desacetilación de las hemicelulosas que reduce eficazmente su solubilidad en agua y también degrada los polímeros al reducir la masa molar. La industria química y de la alimentación están interesadas en polisacáridos con una alta masa molar lo que es incapaz de proporcionar el método mencionado anteriormente.

35 La patente WO0061276 describe un método para la hidrólisis de hemicelulosas primeramente en azúcares monoméricos que es un inconveniente especialmente si se desean los polímeros.

El principal problema con los métodos conocidos es el hecho de que no previenen eficazmente la oxidación, hidrólisis, degradación y desacetilación de la biomasa. Especialmente la presencia de aire y gas oxígeno en los poros de la biomasa ha impedido un procedimiento de extracción eficaz y suave. Tradicionalmente, la impregnación de la biomasa y la retirada de aire del interior de los capilares de la biomasa se han conseguido por ejemplo mediante un vaporizado inicial de la biomasa con un vapor a alta temperatura y alta presión. Sin embargo, este procedimiento causa la oxidación e hidrólisis de las hemicelulosas y por lo tanto es inadecuado para extraer hemicelulosas sin degradación.
40

Sumario de la invención

45 Es un objetivo de esta invención solventar los problemas relacionados con la técnica conocida y proporcionar un método mejorado para extraer biomasa con agua.

En particular, es un objetivo de la invención proporcionar un método que minimiza eficazmente la oxidación y degradación del extracto de biomasa.

Otro objetivo es proporcionar un método para concentrar y purificar el extracto con un consumo mínimo de agua, sin la necesidad de etapas costosas de evaporación y purificación.
50

Más especialmente, el método según la invención se caracteriza por lo que se indica en la reivindicación 1.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención se basa en el hallazgo de que el aire y más especialmente el gas oxígeno causa una oxidación y degradación importantes de los azúcares y polisacáridos a altas temperaturas. Al reducir el aire dentro de un reactor que contiene biomasa, después el relleno del reactor con agua rellena eficazmente los capilares de la biomasa dando como resultado un entorno casi completamente libre de oxígeno dentro de la biomasa.

La presente invención se basa además en el hallazgo de que la recirculación del extracto a través de la biomasa purifica el extracto de los compuestos no deseados como la lignina y otros polifenoles. La presencia de sustancias fenólicas como la lignina en el extracto rebaja la capacidad de los microbios de digerir los polisacáridos y así la producción de biofueles se hace menos rentable.

10 El método según la invención permite mantener el extracto durante un tiempo largo a altas temperaturas sin una oxidación y degradación significantes de las moléculas y polímeros en el extracto. Además, esto permite reutilizar el extracto para la extracción de biomasa no extraída que permite que la consistencia del extracto aumente significativamente sin evaporación del disolvente.

15 Al retirar las hemicelulosas de la fracción fibrosa, el valor de la energía y el contenido de lignina de la biomasa aumentan. Al mismo tiempo, las propiedades de la fracción fibrosa se hacen más adecuadas para fabricar pellets y tableros aglomerados.

Así, la presente invención comprende las etapas:

- alimentar la biomasa en un reactor
- retirar la mayoría del aire y el gas oxígeno de la biomasa reduciendo la presión dentro del reactor
- 20 - impregnar la biomasa con el agua de extracción. Durante la primera extracción esta es agua pura y en posteriores extracciones esta es el extracto proveniente de la extracción previa.
- Iniciar la circulación del agua de extracción a través de la biomasa
- Aumentar la temperatura hasta la temperatura de extracción
- Circular el fluido de extracción hasta que se alcance la consistencia y pureza deseadas
- 25 - Retirar el agua de extracción del reactor
- Retirar la biomasa del reactor
- Empezar de nuevo desde la primera etapa

Ejemplos

30 Se investigó el efecto de la circulación y la impregnación del extracto bajo presión reducida (0.8 bar bajo presión). La biomasa era de 200 gramos (O.D.) de virutas de pino silvestre (*Pinus Sylvestris*). La relación agua frente a madera fue 5:1. El agua de extracción se mantuvo a 150°C durante dos horas. En los experimentos con circulación, el extracto circuló 10 veces a través de la biomasa. El pH del extracto se midió cada media hora. En los experimentos donde se impregnó la biomasa, por lo tanto la mayoría del aire y gas oxígeno se retiraron del reactor, no se pudieron notar cambios en el pH. En los experimentos sin impregnación bajo presión reducida se registró una caída significativa del pH, típicamente alrededor de una unidad de pH. Esto indicaba que la formación de ácidos, especialmente por desacetilación de la biomasa, no ocurría en los experimentos con impregnación. El rendimiento de las extracciones se muestra en la Figura 1. Los extractos se analizaron mediante cromatografía de gases para carbohidratos (SundbergA, SundbergK, Lillandt C, HolmbomB (1996) Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibers by acid methanolysis and gas chromatography. Nord Pulp Pap Res J11(4):216-219) y extractos lipófilos (F. Örså, B. Holmbom y J.Thornton, Wood Sci. Technol. 31 (1997) 279). La lignina se determinó según el método de Iiyama et al. (Iiyama, K.; Wallis, A. FA. An improved acetyl bromide procedure for determining lignin in wood and wood pulps. Wood Sci. Technol. 1988, 22, 271-280). Las muestras sin impregnación ni circulación contenían 55% de hemicelulosas, 35% de lignina y 5% de extractos lipófilos y 5% no identificados. Las muestras sin impregnación y con circulación contenían 90% de hemicelulosas, 1.5% de extractos lipófilos y 8.5% no identificados.

35 Las muestras con impregnación y circulación contenían 96% de carbohidratos y 0.5% de compuestos lipófilos. El restante 3.5% no se identificó. Los resultados muestran claramente que la circulación retira la mayoría de la lignina y extractos liberados inicialmente. Los procedimientos con impregnación y retirada de aire y el oxígeno aumentan claramente el rendimiento de la extracción y reducen la cantidad de componentes no identificados que son lo más probable fragmentos de lignina oxidada. Al comparar la composición del extracto cuando se usa la impregnación y la circulación con un extracto producido según el método descrito en el documento WO2009122018, se pueden ver claramente los beneficios al usar el método descrito en este documento (Figura 2). Este método produce un extracto sin impurezas no deseadas, especialmente lignina.

40

45

50

La Figura 1 muestra el rendimiento de la extracción de seis extracciones diferentes:

- dos sin impregnación bajo presión reducida y sin circulación del extracto
- dos sin impregnación bajo presión reducida pero con circulación del extracto
- dos con impregnación bajo presión reducida y circulación del extracto.

5 La oxidación de los componentes extraídos se previno al mantener el extracto en un entorno reducido de gas oxígeno. La extracción bajo la presencia minimizada de gas oxígeno produce un extracto amarillo claro y transparente. Sin embargo, si el extracto se pone en contacto con gas oxígeno, se vuelve marrón oscuro en minutos y la oxidación continuará incluso a temperatura ambiente. Los extractos que se retiraron del reactor en un entorno saturado de nitrógeno no mostraron signos de oxidación ni cambió el color del extracto.

10 Al reutilizar el extracto de la extracción anterior la consistencia del extracto podría aumentar significativamente por cada lote sin ningún cambio significativo en el pH del extracto o el peso molecular y composición de los carbohidratos. La Figura 3 muestra el aumento de la consistencia del extracto al reutilizar el extracto.

REIVINDICACIONES

1. Método para tratar biomasa que contiene una estructura fibrosa y polisacáridos, que comprende:
 - someter la biomasa a un tratamiento de extracción en el cual se calienta en fase acuosa a una presión por debajo de 800 kPa (8 bares) y a una temperatura por debajo de 160°C con el fin de separar los polisacáridos de la biomasa;
 - 5 caracterizado por que
 - la biomasa se impregna con el agua de extracción bajo presión reducida, de al menos 30 kPa (0.3 bares) bajo presión, antes de la extracción;
 - el extracto se recircula continuamente a través de la biomasa con el fin de mantener el nivel de gas oxígeno en el mínimo a lo largo de toda la extracción;
 - 10 -
 - el extracto rico en polisacárido se separa de la biomasa en un entorno reducido en gas oxígeno como una primera fracción;
 - la estructura fibrosa de la biomasa se recupera como una segunda fracción;
 - el extracto se reutiliza para la extracción de biomasa no extraída; y
 - 15 -
 - al menos una de las fracciones se somete a tratamiento adicional.
2. Método según la reivindicación 1, donde el extracto de carbohidrato se separa en forma de oligómeros y polímeros.
3. Método según la reivindicación 2, donde el extracto de carbohidrato se hidroliza o se usa como alimento para microbios en la producción de fuel o como material de partida para productos químicos.
- 20 4. Método según la reivindicación 1, donde la fracción fibrosa se somete a la separación de la lignina de la estructura fibrosa.
5. Método según la reivindicación 1, donde la fracción fibrosa se usa para la producción de papel y cartón.
6. Método según la reivindicación 1, donde la fracción fibrosa se usa para la producción de pellets o como material de partida para fuel.
- 25 7. Método según la reivindicación 1, donde la fracción fibrosa se usa para la producción de tableros de partículas (madera aglomerada).
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la biomasa se basa en madera, en particular virutas o serrín, preferiblemente virutas trituradas.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la biomasa es no maderera, en particular bagazo y paja.
- 30 10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la biomasa se somete a un tratamiento de extracción en el que se calienta en fase acuosa a una presión por debajo de 800 kPa (8 bares) y a una temperatura de aproximadamente 150°C con el fin de separar los polisacáridos de la biomasa.

35

Rendimiento de la extracción (% de madera extraída)

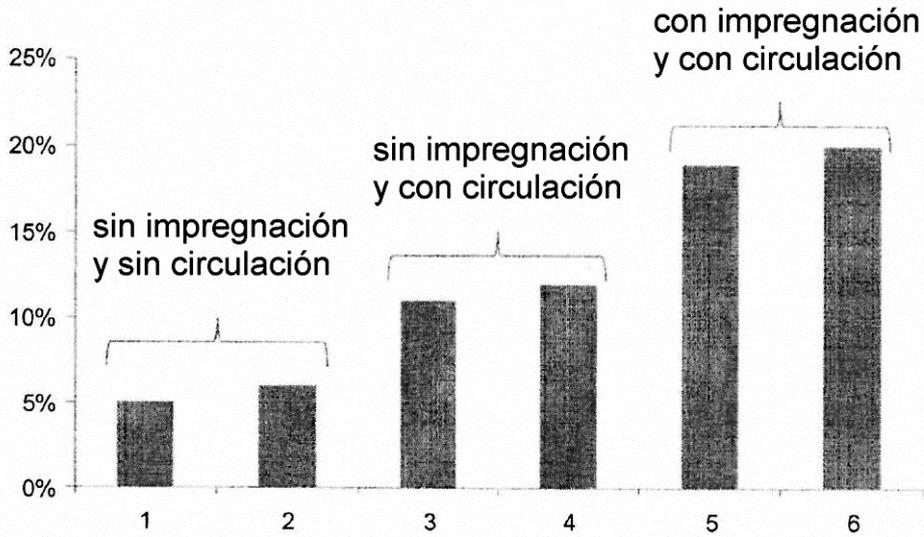


Figura 1. El efecto de la impregnación a vacío de la biomasa y circulación del agua de extracción

Porcentaje de sólidos secos del extracto

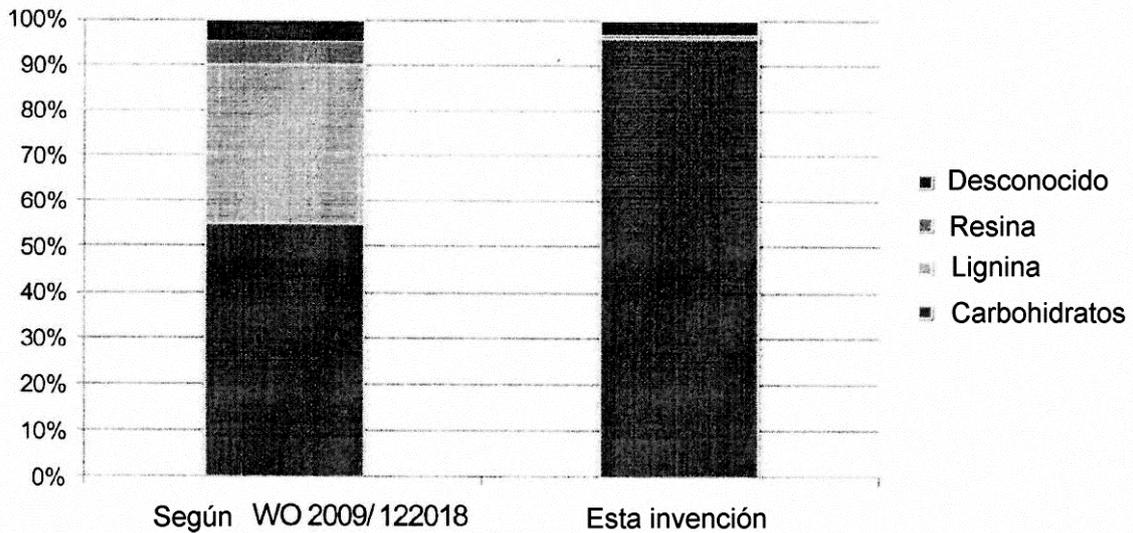


Figura 2. Composición del extracto según el método descrito en el documento WO2009122018 y en esta invención

Contenido de sólidos del extracto

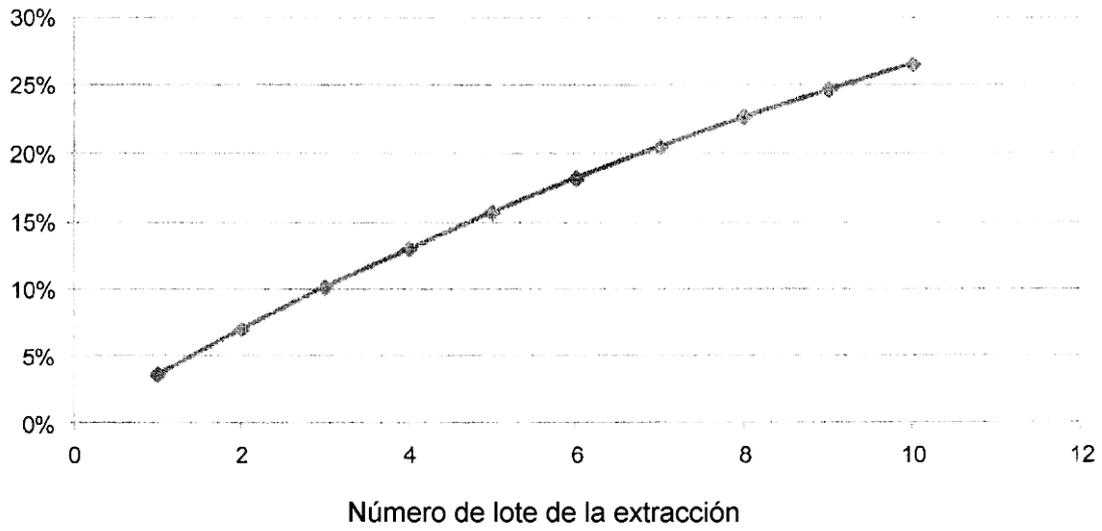


Figura 3. Contenido de sólidos como un resultado de la reutilización del agua de extracción en múltiples extracciones.