

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 404**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2016 PCT/EP2016/069586**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.03.2017 WO17042011**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2016 E 16753659 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3347307**

54 Título: **Proceso para la extracción de sílice**

30 Prioridad:

**09.09.2015 EP 15184491**

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

**04.11.2020**

73 Titular/es:

**COMPAGNIE INDUSTRIELLE DE LA MATIERE  
VEGETALE CIMV (100.0%)  
11 - 11bis rue Louis Philippe  
92200 Neuilly sur Seine, FR**

72 Inventor/es:

**BENJELLOUN MLAYAH, BOUCHRA;  
DELMAS, MICHEL;  
LLOVERA, LAURENCE y  
TEJADO ETAYO, ALVARO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 791 404 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**

Proceso para la extracción de sílice

**Campo técnico de la invención**

5 La invención se refiere a un proceso y una instalación para la extracción de sílice a partir de materia vegetal lignocelulósica.

**Antecedentes tecnológicos**

La sílice se utiliza en una gran cantidad de aplicaciones, ya sea en el campo de la óptica, la industria del motor o la electrónica.

La sílice utilizada en estas aplicaciones es principalmente de origen mineral.

10 Sin embargo, existe otra fuente no insignificante de sílice. Algunas materias vegetales, como los cereales, son muy ricos en sílice. Por lo tanto, la paja de arroz puede comprender más de 10% de sílice. Así, la paja y la paja fina resultantes del cultivo de cereales representan una fuente considerable de sílice. De hecho, estos desechos vegetales se usan solo en pequeña medida y, cuando se usan, la sílice a menudo limita su uso. La sílice es, en particular, un obstáculo importante para el uso de la paja de cereal en la producción de pasta papelera. La técnica más común para  
15 la extracción de sílice de los desechos vegetales consiste en su combustión. Sin embargo, la calidad de la sílice obtenida por combustión es mediocre. Esto se debe a que la sílice así obtenida tiene baja pureza y las partículas de sílice tienen diámetros altos. Además, la combustión de estos desechos tiene un impacto negativo en el medio ambiente. Da como resultado, en particular, emisiones de azufre y de óxido de nitrógeno. Finalmente, al quemar estos desechos, se pierden compuestos orgánicos ventajosos que podrían reciclarse.

20 **Objetivos de la invención.**

La invención tiene como objetivo superar al menos algunas de las desventajas de los procesos e instalaciones conocidos para la extracción de sílice a partir de materia vegetal lignocelulósica.

25 La invención se dirige en particular a proporcionar, en al menos una realización, un proceso y una instalación para la extracción de sílice a partir de materia vegetal lignocelulósica sin destruir la combinación de los otros compuestos ventajosos presentes en esta materia vegetal. En particular, la invención está dirigida a proporcionar, en al menos una realización, un proceso y una instalación que permitan extraer la sílice pero también la pasta papelera, lignina y/o azúcares.

La invención también se dirige a proporcionar, en al menos una realización de la invención, un proceso y una instalación que permitan recuperar entre 70% y 80% de la sílice presente en la materia vegetal lignocelulósica.

30 La invención también está dirigida a proporcionar, en al menos una realización de la invención, un proceso y una instalación que permitan obtener sílice que tenga una alta pureza.

La invención también está dirigida a proporcionar, al menos en una realización de la invención, un proceso y una instalación que permitan obtener sílice en forma de partículas que tengan un diámetro pequeño.

**Sumario de la invención**

35 Para hacer esto, la invención se refiere a un proceso para la extracción de sílice a partir de materia vegetal lignocelulósica, caracterizado porque comprende las etapas de:

a) fraccionar la materia vegetal lignocelulósica en presencia de una disolución ácida, para obtener una fracción sólida que comprende celulosa,

40 b) extraer la sílice de la fracción sólida obtenida en la etapa a) con una disolución básica, a un pH entre 10 y 13 y a una temperatura entre 70 °C y 90 °C, para obtener una fase líquida que comprende sílice y una fase sólida,

c) separar la fase líquida y la fase sólida que se obtienen en la etapa b),

d) precipitar la sílice que está comprendida en la fase líquida, a un pH entre 5 y 6.

La presente invención también se refiere a la sílice extraída de acuerdo con este proceso.

45 La invención también se refiere a una instalación para la extracción de sílice a partir de materia vegetal lignocelulósica, caracterizada por que comprende:

- una unidad de fraccionamiento:

- que comprende una alimentación de una disolución ácida,

- adecuada para separar una fracción sólida y una fracción líquida, y
- que comprende una salida de fracción líquida y una salida de fracción sólida, estando conectada la salida de fracción sólida a una unidad de extracción,

- la unidad de extracción:

- 5
- comprendiendo una alimentación de disolución básica,
  - siendo adecuada para separar una fase sólida y una fase líquida, y
  - comprendiendo una salida de fase sólida y una salida de fase líquida, estando conectada la salida de la fase líquida a una unidad de precipitación,
  - comprendiendo la unidad de precipitación una alimentación de disolución ácida.

## 10 Descripción detallada

La primera etapa del proceso de acuerdo con la invención comprende fraccionar la materia vegetal lignocelulósica en presencia de una disolución ácida, para obtener una fracción sólida que comprende celulosa.

La materia vegetal lignocelulósica puede ser cualquier tipo de materia vegetal lignocelulósica que comprenda sílice. En particular, la materia vegetal lignocelulósica puede ser paja y/o paja fina de cereal. Los cereales son ricos en sílice. La paja y la paja fina que resultan de su cultivo representan cantidades considerables de desechos agrícolas que pueden recuperarse en valor. Los cereales utilizados en el proceso de acuerdo con la invención pueden ser, por ejemplo, trigo, arroz, maíz o cebada. Por lo tanto, la materia vegetal lignocelulósica puede ser paja de trigo o arroz y/o paja fina de trigo o arroz. Según una realización, la materia vegetal lignocelulósica es paja de trigo. Según otra realización, la materia vegetal lignocelulósica es paja de arroz. Esta última es particularmente rica en sílice.

- 15
- 20
- 25
- Antes de la etapa de fraccionamiento, preferiblemente se debe tener cuidado de que la humedad de la materia vegetal lignocelulósica sea menor o igual a 25% en peso de agua con respecto a la materia seca. La molienda de la materia vegetal lignocelulósica se lleva a cabo preferiblemente para reducirla a fragmentos o astillas con una longitud sustancialmente de entre 0,5 y 20 cm. Antes de la etapa de fraccionamiento, también es posible llevar a cabo una preimpregnación de la materia vegetal lignocelulósica en al menos 30 °C menor que la temperatura de reacción. La impregnación por inmersión se puede llevar a cabo durante un período de tiempo de 10 a 30 minutos en una mezcla de ácido fórmico/ácido acético.

Se conoce el fraccionamiento de la materia vegetal lignocelulósica en presencia de una disolución ácida. Tales fraccionamientos y las etapas previas a este fraccionamiento se describen en particular en las solicitudes de patente WO00/68494, WO2009/092749 y WO2012/049054 de la Compagnie Industrielle de la Matière Végétale (CIMV).

- 30
- 35
- El fraccionamiento de la materia vegetal en un medio ácido hace posible retener la sílice en la fracción sólida que comprende celulosa para poder extraerla durante una etapa posterior. Este tipo de fraccionamiento es contrario a la práctica general que, en el caso de materia vegetal que tiene un alto contenido de sílice, recomienda llevar a cabo un fraccionamiento en un medio básico para eliminar la sílice directamente de la etapa de fraccionamiento de la celulosa y evitar así que la sílice interfiera con la extracción de la celulosa pero también con la de los azúcares y de la lignina presente en la materia vegetal.

Según una realización preferida, la etapa de fraccionamiento a) comprende las etapas de:

a1) poner en contacto la materia vegetal lignocelulósica con una disolución ácida, para obtener una fracción sólida que comprende celulosa y una fracción líquida,

a2) separar la fracción sólida y la fracción líquida que se obtienen en la etapa a1).

- 40
- La operación en la que la materia vegetal lignocelulósica se pone en contacto con una disolución ácida se puede llevar a cabo a una temperatura entre 50 °C y 115 °C, preferiblemente entre 95 °C y 110 °C.

Preferiblemente, la operación en la que la materia vegetal lignocelulósica se pone en contacto con una disolución ácida dura de 1 a 3 horas.

- 45
- La disolución ácida de la etapa de fraccionamiento a) puede comprender al menos un ácido orgánico. La disolución ácida de la etapa de fraccionamiento a) puede comprender en particular ácido fórmico y/o ácido acético.

Según una realización preferida, la disolución ácida de la etapa de fraccionamiento a) es una disolución de ácido(s) orgánico(s), preferiblemente una disolución de ácido fórmico y/o ácido acético. Preferiblemente, la disolución ácida de la etapa de fraccionamiento a) es una mezcla de ácido fórmico y ácido acético. Esta mezcla de ácido fórmico y ácido acético puede comprender al menos 20% en peso de ácido acético y al menos 50% en peso de ácido fórmico.

El fraccionamiento con una mezcla de ácido acético y ácido fórmico hace posible evitar el daño a las fibras de celulosa que aparece con ácido fórmico concentrado solo en las condiciones normales de uso. Por lo tanto, la calidad de la pasta papelera que podrá obtenerse de la fracción sólida que comprende celulosa una vez que la sílice se haya extraído de ella, se conserva.

5 De acuerdo con una realización preferida, la materia vegetal lignocelulósica se junta con una mezcla de ácido fórmico que comprende al menos 5% en peso de ácido acético y la combinación se lleva a una temperatura de reacción de entre 50 °C y 115 °C,

10 - la fracción sólida se separa posteriormente de la fracción líquida, que comprende, en particular, en disolución, el ácido fórmico y el ácido acético de partida, azúcares monoméricos y poliméricos disueltos, ligninas y ácido acético que resultan de la materia vegetal lignocelulósica de partida.

15 Típicamente, la fracción líquida obtenida durante la etapa de separación a1) comprende lignina. También puede comprender azúcar y/o hemicelulosa. Esta fracción líquida se puede someter a diversos tratamientos para recuperar algunos de los compuestos que comprende. En particular, se puede tratar, por ejemplo, por evaporación, para reciclar la disolución ácida. Por lo tanto, si se usa una mezcla de ácido acético y ácido fórmico durante la etapa a), se puede extraer de la fracción líquida obtenida en la etapa a2). Esta mezcla se puede reciclar en las etapas que requieren la adición de una disolución ácida de este tipo.

La lignina y los azúcares de esta fracción líquida también se pueden purificar. El azúcar así purificado, en particular, se puede fermentar para obtener etanol. Se conocen procesos para la purificación de la lignina y del azúcar a partir de dicha fracción líquida. En particular se describen en la solicitud de patente WO2011/154293 de CIMV.

20 Como el fraccionamiento tiene lugar en un medio ácido, la sílice permanece en la fracción sólida y no se descarga en la fracción líquida. En consecuencia, los tratamientos opcionales de esta fracción líquida ya no encuentran las desventajas relacionadas con la presencia de sílice.

La fracción sólida obtenida durante la etapa a) comprende celulosa. La celulosa incluida en esta fracción consiste preferiblemente en la mayoría de la celulosa incluida en la materia vegetal lignocelulósica.

25 La segunda etapa del proceso de acuerdo con la invención comprende la extracción de la sílice de la fracción sólida obtenida en la etapa a) con una disolución básica, a un pH entre 10 y 13 y a una temperatura entre 70 °C y 90 °C, para obtener una fase líquida que comprende sílice y una fase sólida.

30 Durante esta etapa de extracción, la sílice presente en la fracción sólida obtenida en la etapa a) se disuelve en forma de silicato. Luego se obtiene una fase líquida que comprende sílice y una fase sólida que comprende celulosa pero empobrecida en sílice, es decir, purificada de la sílice que comprende.

La etapa de extracción puede durar entre 30 y 60 min.

Las condiciones de esta etapa y, en particular, el pH de esta etapa permiten controlar la cantidad de lignina residual y, por esta razón, la pureza de la sílice.

La etapa de extracción b) se lleva a cabo a un pH entre 10 y 13.

35 Según una realización preferida, la etapa de extracción b) se lleva a cabo a un pH entre 10,5 y 12,5, preferiblemente entre 10,5 y 11,5.

Tal intervalo de pH hace posible obtener partículas de sílice con un diámetro de unos pocos micrómetros. El papel del pH durante la etapa de extracción con respecto al tamaño de las partículas de sílice es particularmente sorprendente. Esto se debe a que solo los parámetros de la etapa de precipitación parecen tener influencia en este diámetro.

40 Además, el pH también juega un papel en la pureza de la sílice. Un pH de extracción de entre 10 y 11,5 permite reducir notablemente la cantidad de lignina residual presente en la sílice.

La disolución básica de la etapa de extracción b), también conocida como disolución de extracción, puede ser una disolución de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

45 La disolución básica de la etapa de extracción b) puede, por ejemplo, comprender entre 2% y 5% en peso de NaOH. Preferiblemente, comprende 1,5% en peso de NaOH.

La tercera etapa del proceso de acuerdo con la invención comprende separar la fase líquida y la fase sólida que se obtienen en la etapa de extracción b).

50 Esta etapa de separación se puede llevar a cabo mediante las técnicas normales para la separación sólido-líquido, por ejemplo, mediante separación por sedimentación, por filtración, por ejemplo a través de un filtro prensa o por centrifugación.

El proceso de acuerdo con la invención puede comprender una etapa de concentración de la fase líquida después de la etapa de separación c) y antes de la etapa de precipitación d) para aumentar el rendimiento de precipitación.

Preferiblemente, la fase líquida se concentra para que comprenda el 10% de materia seca.

- 5 La cuarta etapa del proceso de acuerdo con la invención comprende precipitar la sílice que está comprendida en la fase líquida a un pH entre 5 y 6. La precipitación de la sílice que está comprendida en la fase líquida se puede llevar a cabo directamente después de la etapa de separación c) sin una etapa de concentración previa o después de la etapa de concentración. Preferiblemente, la etapa de precipitación se lleva a cabo después de una etapa de concentración de la fase líquida. Al optimizar las condiciones de la etapa de extracción b), se obtiene sílice con una pureza deseada y un diámetro deseado. Por lo tanto, de acuerdo con este proceso, ya no es necesario usar
- 10 condiciones de precipitación específicas, por ejemplo, para reducir el diámetro de las partículas de sílice.

La precipitación de la sílice a un pH entre 5 y 6 puede llevarse a cabo mediante la adición de una disolución ácida, preferiblemente con una disolución ácida obtenida reciclando la fracción líquida obtenida después de la etapa de separación a2). El reciclaje de la disolución ácida permite limitar la contribución del reactivo y, por lo tanto, el costo del proceso.

- 15 Del mismo modo, para limitar la contribución del reactivo, la disolución ácida usada durante la etapa de fraccionamiento también puede originarse a partir del reciclaje de la fracción líquida.

Una vez que la sílice ha precipitado, se puede lavar para eliminar las sales residuales o cualquier otra impureza.

La sílice precipitada se puede filtrar posteriormente, por ejemplo por filtración en una centrífuga.

Luego se recupera la sílice.

- 20 La invención también se refiere a la sílice extraída según el proceso descrito anteriormente.

La sílice extraída según el proceso de la invención es de origen vegetal.

La sílice extraída según el proceso de la invención puede comprender lignina residual. Según una realización, el proceso según la invención puede comprender una etapa de combustión de la sílice. Las impurezas no minerales, en particular las impurezas como la lignina residual, se pueden eliminar de la sílice.

- 25 Las partículas de sílice extraídas de acuerdo con el proceso de la invención pueden exhibir un diámetro medio de 3  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ . El diámetro medio de las partículas varía en función de las condiciones de extracción. A un pH entre 10,5 y 11,5, se puede obtener un diámetro medio aparente de 1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto, ya no es necesario utilizar etapas adicionales, como sonicación, para reducir el tamaño de las partículas.

La invención también se refiere a una instalación para la implementación del proceso según la invención.

- 30 En particular, la invención se refiere a una instalación para la extracción de sílice a partir de materia vegetal lignocelulósica, caracterizada por que comprende:

- una unidad de fraccionamiento:

- que comprende una alimentación de disolución ácida,
- adecuada para separar una fracción sólida y una fracción líquida, y

- 35 - que comprende una salida de fracción líquida y una salida de fracción sólida, estando conectada la salida de fracción sólida a una unidad de extracción,

- la unidad de extracción:

- comprendiendo una alimentación de disolución básica,
- siendo adecuada para separar una fase sólida y una fase líquida, y

- 40 - comprendiendo una salida de fracción sólida y una salida de fase líquida, estando conectada la salida de la fase líquida a una unidad de precipitación,

- comprendiendo la unidad de precipitación una alimentación de disolución ácida.

- 45 Según una realización preferida, la salida de fracción líquida de la unidad de fraccionamiento está conectada a una unidad de reciclaje adecuada para reciclar una disolución ácida. La unidad de reciclaje comprende una salida de disolución ácida reciclada conectada a la alimentación de disolución ácida de la unidad de precipitación.

La invención se ilustrará a continuación mediante las siguientes figuras y ejemplos. Sin embargo, estos ejemplos y figuras no deben interpretarse como limitantes del alcance de la presente invención.

**FIGURA:**

La figura 1 es una vista parcial y esquemática del proceso y la instalación según la invención.

- 5 La materia vegetal lignocelulósica se introduce a través de la tubería 1 en el reactor 3, en el cual la materia vegetal lignocelulósica se pone en contacto con una disolución ácida para obtener una fracción sólida que comprende celulosa y una fracción líquida que comprende lignina y azúcar. La disolución ácida se introduce en el reactor 3 a través de la tubería 2. La combinación que comprende las fracciones líquida y sólida se transfiere a una prensa 4 para separar las dos fracciones. El reactor 3 y la prensa 4 forman la unidad de fraccionamiento 3,4.
- 10 La fracción líquida se envía a una unidad de reciclaje 16 a través de la salida de fracción líquida 5. La fracción líquida se trata por evaporación para obtener una disolución ácida reciclada. Esta disolución se recupera a través de la tubería 17. Los otros constituyentes de la fracción líquida, como la lignina o el azúcar, también se pueden recuperar a través de la salida 18 y purificar.
- 15 La fracción sólida se envía a un reactor de extracción a través de la tubería 6. La fracción sólida se pone en contacto con una disolución de extracción básica introducida a través de la tubería 8. Esta etapa de extracción se lleva a cabo a un pH de entre 10,5 y 11,5 a una temperatura entre 70 °C y 90 °C. La sílice presente en la fracción sólida se disuelve después en la disolución de extracción, formando una fase líquida que comprende sílice y una fase sólida que comprende celulosa y está empobrecida en sílice.
- 20 La combinación que consiste en la fase sólida y la fase líquida se introduce posteriormente en una prensa 9 para separarlas. El reactor de extracción 7 y la prensa 9 forman la unidad de extracción 7,9.
- La fase sólida así separada se recupera a través de la tubería 10. Esta fase sólida se puede someter a diversos tratamientos para recuperar en valor la celulosa que comprende.
- La fase líquida se concentra en la unidad 12 y luego se precipita en la unidad de precipitación 13 ajustando el pH a un pH entre 5 y 6. El ajuste del pH se lleva a cabo mediante la disolución ácida reciclada que se origina en la tubería 17.
- 25 La sílice precipitada se filtra posteriormente en la unidad de filtración 14.
- La sílice se recupera a través de la tubería 15.

**EJEMPLO:**

Materiales y métodos:

- 30 La etapa de fraccionamiento se llevó a cabo con una disolución de ácido acético/ácido fórmico/agua durante un período de tiempo de 3 horas, a una temperatura de 105 °C y a pH 3.
- La etapa de extracción se llevó a cabo con una disolución de hidróxido de sodio al 12% en peso, durante un período de tiempo de 60 minutos, a una temperatura de 80 °C y a un pH de 10,5 o a un pH de 12,5.
- La etapa de precipitación se llevó a cabo con una disolución de ácido acético al 1%, durante un período de tiempo de 10 minutos, a una temperatura de 25 °C y a un pH de 5,5.

35 Resultados:

Los resultados obtenidos se combinan en la Tabla 1 a continuación.

Partículas de sílice	Extracción a pH 10,5	Extracción a pH 12,5
Diámetro medio por tamaño de partícula láser	4,8 µm	176 µm
Superficie específica por el método BET	155,93 m <sup>2</sup> /g	413,46 m <sup>2</sup> /g
Volumen acumulado de poros por el método de adsorción BJH	0,28 cm <sup>3</sup> /g	1,21 cm <sup>3</sup> /g
Diámetro medio de poro por el método de adsorción BJH	8,2282 nm	11,0661 nm

## ES 2 791 404 T3

Diámetro medio de poro	0,9441 nm	0,9326 nm
------------------------	-----------	-----------

tabla 1

Estos resultados muestran que el tamaño de las partículas de sílice disminuye considerablemente con el pH de la disolución de extracción.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para la extracción de sílice a partir de materia vegetal lignocelulósica, que comprende las etapas de:
  - a) fraccionar la materia vegetal lignocelulósica en presencia de una disolución ácida, para obtener una fracción sólida que comprende celulosa,
  - 5 b) extraer la sílice de la fracción sólida obtenida en la etapa a) con una disolución básica, a un pH entre 10 y 13 y a una temperatura entre 70 °C y 90 °C, para obtener una fase líquida que comprende sílice y una fase sólida,
  - c) separar la fase líquida y la fase sólida que se obtienen en la etapa b),
  - d) precipitar la sílice que está comprendida en la fase líquida, a un pH entre 5 y 6.
- 10 2. Proceso para la extracción de sílice según la reivindicación 1, en el que la etapa de extracción b) se lleva a cabo a un pH entre 10,5 y 11,5.
3. Proceso para la extracción de sílice según la reivindicación 1 o 2, en el que la etapa de fraccionamiento a) comprende las etapas de:
  - 15 a1) poner en contacto la materia vegetal lignocelulósica con una disolución ácida, para obtener una fracción sólida que comprende celulosa y una fracción líquida,
  - a2) separar la fracción sólida y la fracción líquida que se obtienen en la etapa a1).
4. Proceso para la extracción de sílice según la reivindicación 3, en el que la etapa de precipitación d) se lleva a cabo con una disolución ácida obtenida reciclando la fracción líquida obtenida después de la etapa de separación a2).
- 20 5. Proceso para la extracción de sílice según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la disolución ácida de la etapa de fraccionamiento a) es una disolución de ácido(s) orgánico(s).
6. Proceso para la extracción de sílice según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la disolución ácida de la etapa de fraccionamiento a) es una disolución de ácido fórmico y/o de ácido acético.
7. Proceso para la extracción de sílice según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la disolución básica de la etapa de extracción b) comprende 1,5% en peso de NaOH.
- 25 8. Proceso para la extracción de sílice según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la materia vegetal lignocelulósica es paja y/o paja fina de cereal.
9. Proceso para la extracción de sílice según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende una etapa de concentración de la fase líquida después de la etapa de separación c) y antes de la etapa de precipitación d).
- 30 10. Proceso para la extracción de sílice según una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende una etapa de filtración de la sílice precipitada en la etapa d).

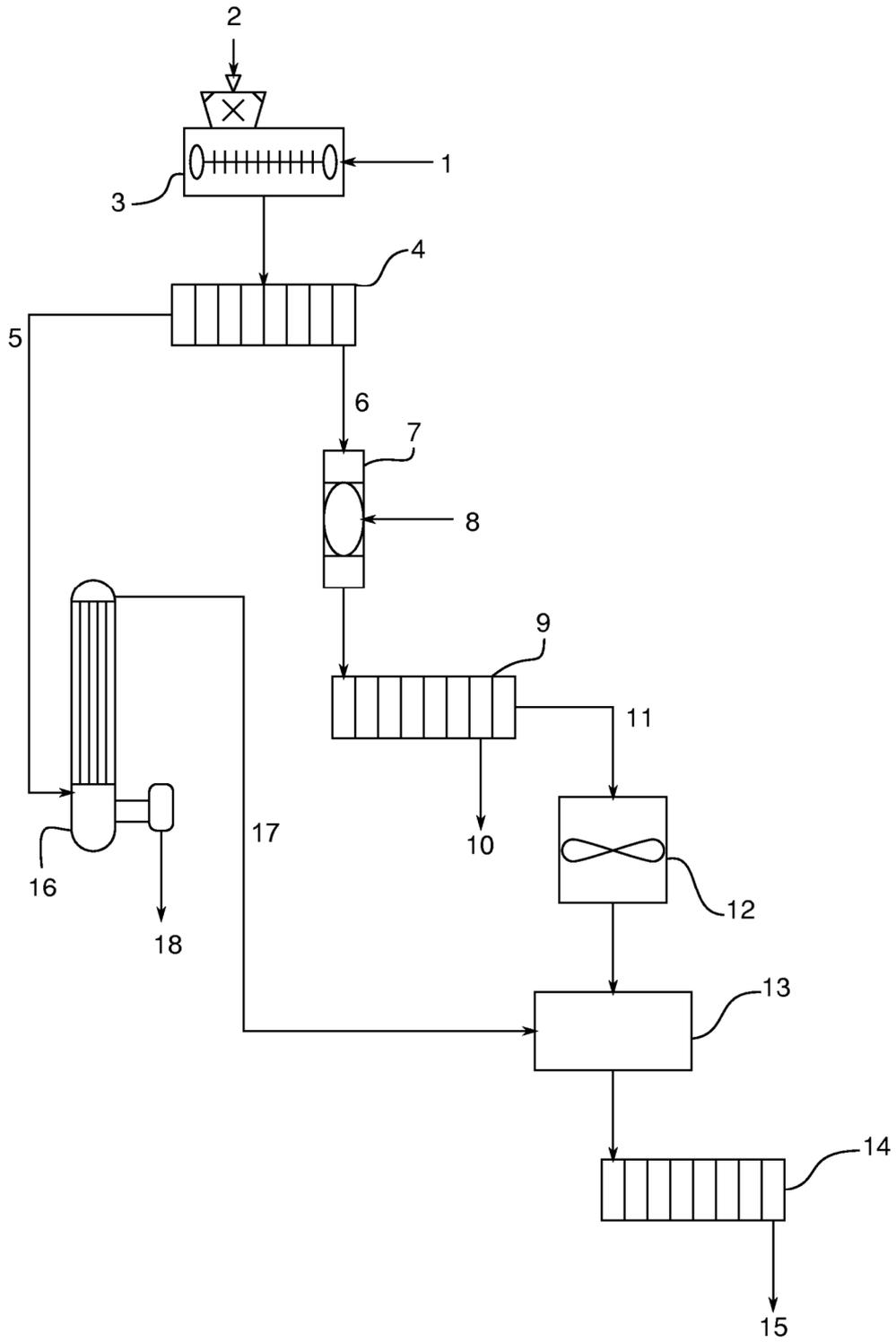


FIG. 1