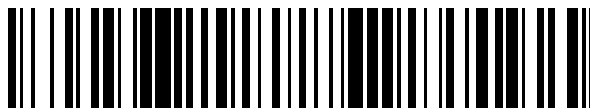


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 108**

21 Número de solicitud: 201290060

51 Int. Cl.:

C13K 13/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

27.01.2010

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.06.2013

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

09.01.2014

Fecha de la concesión:

14.10.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

21.10.2014

73 Titular/es:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL
RESEARCH (100.0%)**

**Anusandhan Bhawan, 2, Rafi Marg
New Delhi 110-001 IN**

72 Inventor/es:

**DHEPE, Paresch Laxmikant y
SAHU, Ramakanta**

74 Agente/Representante:

DÍAZ NUÑEZ, Joaquín

54 Título: **Un proceso hidrolítico de un solo paso y de una sola etapa para la conversión de lignocelulosa en productos químicos de valor añadido**

57 Resumen:

Un proceso hidrolítico de un solo paso y de una sola etapa para la conversión de material lignocelulósico en productos derivados de valor añadido, consistente en:

- cargar el material lignocelulósico en reactor seguido por carga de disolvente y al menos un catalizador ácido heterogéneo sólido;
- opcionalmente lavar el reactor con gas inerte o aire;
- ajustar presión a 1-70 bar y temperatura de 50-250°C del reactor, en agitación;
- eleva la velocidad de agitación a 10-2000 rpm después de la estabilización de la temperatura requerida y
- mantener reacción durante un periodo de 0,1 a 96 horas.

El catalizador es zeolitas, zeolitas con Si/metal, sílice mesoporosa, óxidos y fosfatos, arcillas, resinas de intercambio iónico, heteropoliácidos, diversos sulfatos, fosfatos, selenatos, materiales cristalinos o materiales amorfos. Es reciclable y reutilizable. El gas inerte es nitrógeno, argón, helio o hidrógeno. El disolvente es orgánico o mezclado en agua.

ES 2 408 108 B1

DESCRIPCIÓN

Un proceso hidrolítico de un solo paso y de una sola etapa para la conversión de lignocelulosa en productos químicos de valor añadido

Campo de la invención:

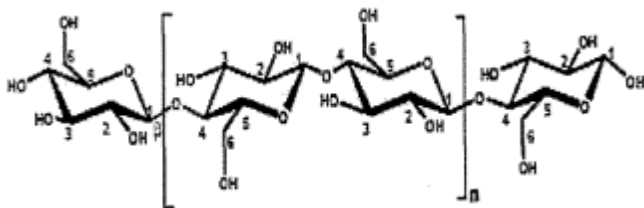
- 5 La presente invención se refiere a un proceso hidrolítico de una sola etapa para la conversión de lignocelulosa en productos químicos de valor añadido. Más en particular, la presente invención se refiere a un proceso hidrolítico de una sola etapa para la conversión - de una fuente no comestible, tal como hemicelulosa en productos químicos de valor añadido, tales como arabinosa y xilosa catalizados por un catalizador heterogéneo.

Antecedentes de la invención:

- 10 Las lignocelulosas están disponibles en abundancia y es un recurso renovable hecho de aprox. el 40-50 % de celulosa, el 25-30 % de hemicelulosa y el 20-25 % de lignina. Las tecnologías se aplican para separar la celulosa, la hemicelulosa y la lignina entre sí y, por tanto, la materia prima, la hemicelulosa, está fácilmente disponible.

- 15 La hemicelulosa, un carbohidrato que está disponible en abundancia y a bajo precio por todo el mundo y es un factor principal que muchos países serán independientes en cuanto a sus necesidades químicas. La hemicelulosa, que se obtiene básicamente a partir la fuente no comestible, tendrá ventaja sobre fuentes comestibles para su conversión en productos químicos ya que es independiente de la crisis alimentaria y factores geopolíticos.

- 20 La conversión de materia prima fósil (petróleo crudo, gas natural, carbón, etc.) en productos químicos y energía produce una cantidad significativa de dióxido de carbón que provoca el calentamiento global. La reciente subida exponencial del precio del petróleo crudo con el telón de fondo de la discordancia en la demanda creciente y la oferta limitada ha empujado la economía mundial a una maldición. Además, los factores geopolíticos y las reservas finitas disponibles únicamente en áreas selectivas en la tierra también son responsables de la situación actual. Para mantener los precios de los combustibles y mantener el dióxido de carbón en niveles constantes, se están haciendo esfuerzos en el campo de la producción de combustibles basados en biomasa (bio-etanol y bio-diesel) y esto, a su vez, ha hecho más compleja toda la situación. Como estos combustibles se buscan principalmente a partir del uso en aumento de fuentes comestibles, tales como almidón (maíz, arroz, etc.) y aceites vegetales (aceites de semillas), ha atraído muchas críticas por todo el mundo acerca del aumento del precio de los alimentos. Por lo tanto, se buscan vías para superar las limitaciones que surgen del uso de materia prima fósil y fuentes comestibles para la síntesis de productos químicos por medio de la utilización de un recurso de biomasa no comestible con el título de bio-refinería. La biomasa durante su crecimiento captura energía lumínica, agua y dióxido de carbono para formar carbohidratos en un proceso de fotosíntesis. La parte integral de fijación de CO₂ durante la síntesis de carbohidratos aprovecha la biomasa derivada de las plantas, un proceso de "carbono neutro" totalmente. La producción neta anual de fotosíntesis es de alrededor de 1,3 trillones de toneladas, haciéndolo de esta manera el mayor recurso renovable disponible, y una parte de estos recursos renovables, recursos no comestibles, son materiales lignocelulósicos, tales como desechos de madera y agrícolas.

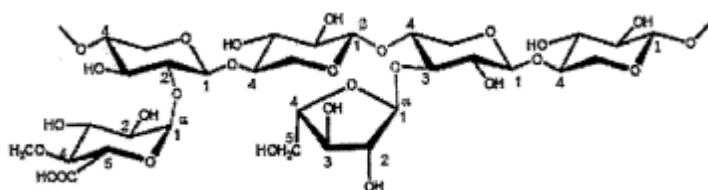


- 35 Unión β -(1 $\rightarrow$ 4)

Estructura de la celulosa

- Aunque el principal componente de la madera es la celulosa, que constituye casi el 40-50 % del material de la madera, el otro constituyente principal (aprox. el 25-30 %) de la madera y la segunda mayor materia prima renovable obtenida a partir de una planta es la hemicelulosa. La celulosa se compone de unidades de glucosa C6 (hexosas) y es un material altamente cristalino. Por otra parte, las hemicelulosas son polímeros complejos heterogéneos compuestos en gran parte por monosacáridos C5 (D-pentosas) y C6 (D-hexosas), tales como xilosa, manosa, arabinosa, glucosa, galactosa, ácido glucurónico, ácido urónico etc., dependiendo de la fuente, como se describe en la figura que se indica a continuación en este documento. La hemicelulosa de madera blanda consiste principalmente en xilosa, arabinosa, manosa, galactosa, ácido glucurónico, etc., y la hemicelulosa de madera dura se compone principalmente de xilosa y ácido glucurónico. Concluyendo a partir del análisis anterior, hay 4 factores principales, a saber, la seguridad alimentaria, la rentabilidad, el cambio climático y la industria localizada independiente de escenarios geopolíticos, que están conduciendo a la comunidad científica internacional a trabajar en fuentes no comestibles renovables para la producción de productos químicos y combustibles.

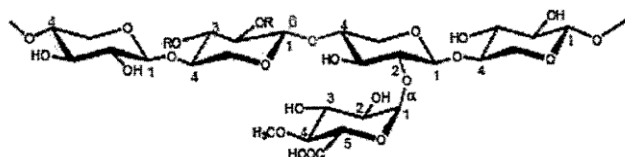
Hemicelulosa obtenida de madera blanda



Ácido 4-O-metil-D-glucurónico L-arabinosa

Enlaces α -(1 $\rightarrow$ 2)Enlaces α -(1 $\rightarrow$ 3)

Hemicelulosa obtenida de madera dura



Ácido 4-O-metil-D-glucurónico

Enlaces α -(1 $\rightarrow$ 2)

Para convertir el material lignocelulósico (celulosa, hemicelulosa y lignina) en productos químicos y combustibles, estos polisacáridos deben descomponerse selectivamente en los monosacáridos correspondientes. Actualmente, se dedica mucha investigación a la hidrólisis (o descomposición) de los materiales lignocelulósicos en productos químicos de valor añadido. Las tecnologías conocidas para la hidrólisis de biomasa incluyen, la hidrólisis ácida diluida, hidrólisis ácida concentrada, la hidrólisis alcalina y la hidrólisis enzimática. En el proceso de hidrólisis, en presencia de exceso de agua, la función cetol de los polisacáridos puede hidrolizarse para formar hemiacetales y esto podría liberar la forma monomérica de azúcares a través de la formación de oligómeros. Siendo el agua insoluble, la hidrólisis de la celulosa y la hemicelulosa es una tarea difícil y, por tanto, requiere condiciones de reacción específicas.

Se conoce la hidrólisis ácida (HCl, H₂SO₄ diluidos o concentrados) de hemicelulosa desde hace mucho tiempo, pero debido a la dificultad de inhibición de la degradación de xilosa, el riesgo de corrosión, problemas de manejo, el almacenaje de ácidos y la generación de residuos de neutralización, su uso industrial se ve obstaculizado. Antiguamente se usaban ácidos inorgánicos concentrados (H₂SO₄) en condiciones más moderadas (100-150 °C), pero la recuperación de ácidos era muy difícil y costosa. Para superar esto, posteriormente se estableció la vía del ácido diluido, pero requería severas condiciones, tales como 150-200 °C y presión positiva.

Otro procedimiento extensamente estudiado para la hidrólisis de materiales lignocelulósicos son las reacciones de enzimas catalizadas. Para la hidrólisis de hemicelulosa se usa adicionalmente una mezcla de endo-, exo-xilanasas y β -xilosidasas con α -arabinofuranosidasas y algunas otras enzimas. La hidrólisis enzimática, que es muy específica para la formación de producto se realiza normalmente a temperaturas inferiores (50-80 °C), pero en un pH definido (ácido). Las desventajas conocidas de este procedimiento son la baja actividad, el empleo de tampones para mantener un pH específico en el que las enzimas trabajen y conviertan el sistema en corrosivo y el alto coste de las enzimas que obstaculiza la rentabilidad y, también, la separación de la enzima del producto es difícil ya que tanto el producto como el catalizador son solubles en agua.

Además, termoquímicamente (>700 °C) es posible la degradación de materiales lignocelulósicos. En el proceso de gasificación, el material lignocelulósico se descompone a altas temperaturas en una atmósfera de oxígeno restringido para dar un gas de síntesis valioso (CO + H₂). Se conocen varios de dichos procesos. En el procedimiento de pirólisis, sin oxígeno el material lignocelulósico se calienta a altas temperaturas para producir una mezcla de aceites, alquitrán y carbón. En estos procesos es difícil obtener una alta selectividad para un compuesto cualquiera debido al uso de temperaturas muy altas en las que los azúcares normales son inestables y experimentan descomposiciones adicionales. Otra desventaja es la formación de carbón, alquitrán y aceites. Estos compuestos no tienen mucho valor de mercado debido a sus complejas estructuras y, por lo tanto, podrían ser considerados como residuo. Por último, estos procedimientos requieren un consumo de energía muy alto y por ello no son rentables.

También se indica la hidrólisis de materiales lignocelulósicos que emplean el agua caliente comprimida (aguas sub. y supercríticas). En esta técnica, en ausencia del catalizador a 200-380 °C y aproximadamente 22 MPa, el material lignocelulósico se somete a la condición crítica del agua durante un corto período de tiempo para formar productos de hidrólisis. La carencia de una alta selectividad para cualquier producto debido a la reacción adicional (hacia la descomposición) y la exigencia de un alto consumo de energía limitan su empleo. Adicionalmente, en estas condiciones, el agua se vuelve súper ácida y, por tanto, puede corroer el material del reactor, lo que aumenta el coste de inversión de todo el proceso.

- Un artículo de investigación publicado en Energy and Fuels 2005, titulado, "Plug-Flow reactor for continuos hydrolysis of Glucans and Xylans from pretreated corn fiber" de Young Mi Kim, Nathan Mosier, Rick Hendrickson y Michael R. Ladisch; vol. 19, paginas 2189-2200 describe el empleo de un catalizador ácido sólido fuerte en forma de resinas sólidas de intercambio iónico (resina Amberlyst 35W de tipo micro reticular; Dowex 50WX2, SK104, SK110 tipo gel) rellenas en lechos fijos a 130 °C para la hidrólisis continua de glucanos y xilanos solubles. También se describe que, en primer lugar, las hemicelulosas insolubles están a 160 °C, y pH 4-7 se convierten en forma soluble (oligosacáridos) y después estos oligosacáridos disueltos se retiran por separación mediante centrifugación y se exponen adicionalmente a resinas de intercambio iónico. La reacción es un proceso de dos etapas.
- Otro artículo de investigación publicado en Angewandte Chemie Int. Ed. titulado "Catalytic conversión of cellulose into sugar alcohols" de Atsushi Fukuoka y Paresh L. Dhepe; 2006, 45, 5161-5163; está relacionado con la hidrólisis de celulosa en glucosa y la reducción de la glucosa para dar sorbitol y manitol mediante el empleo de un catalizador metálico sobre un soporte de un material seleccionado entre el grupo gamma-Al₂O₃, HY (2,6), HUSY (15), HUSY (20), HUSY (40), HZSM-5 SiO₂-Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, FSM-16, H-Beta, HMOR o carbono activado.
- El documento WO2007/100052 A1 titulado "Catalyst for hydrolysis of cellulose and/or reduction of hydrolysis product thereof; and method for producing sugar alcohol from cellulose" describe la hidrólisis de una celulosa y/o la reducción de un producto de hidrólisis de la misma, en presencia de un catalizador, seleccionado entre el grupo periódico de metal de transición 8-11 (Pt, Ru, Pd, Rh, Ni, Ir).
- Adicionalmente, el documento EP0329923 describe la producción de alcohol polihídrico a partir de un polisacárido (almidón) usando un metal sobre un soporte de sílice-alúmina o un catalizador ácido sólido del grupo de zeolita ácida (zeolita del tipo Faujasite, HZSM-5, H-Beta, H-Modemrita).
- El documento US4075406 titulado "Process for making Xylose" describe un procedimiento para recuperar xilosa de pentosano, preferentemente materias primas que contienen xilano, que incluye las etapas de hidrólisis de ácido sulfúrico de la materia prima, purificación del hidrolizado mediante exclusión iónica y retirada del color, y después someter la solución purificada a un fraccionamiento cromatográfico sobre una columna de resina de intercambio iónico para proporcionar una solución que contiene un nivel alto de xilosa.
- A partir de las tecnologías que se han analizado anteriormente y sus limitaciones, se realiza un estudio sobre la hidrólisis de hemicelulosa catalizada por ácidos sólidos. Las ventajas principales del uso de ácidos sólidos son la fácil separación del catalizador (sólido) y el producto (soluble en agua) mediante una simple filtración y trabajar en condiciones neutras sin corrosión (ya que los sitios ácidos se unen a un sólido y no se liberan en el medio de reacción) en un entorno totalmente fitosanitario (ya que no se generará ningún residuo de neutralización y se usa agua como medio de reacción).
- Ninguna de las técnicas anteriores que se han descrito anteriormente muestra o explica una reacción de un solo paso, rentable y anticorrosiva de hidrólisis de hemicelulosa.
- Objetos de la invención:
- El objeto principal de la invención presente es proporcionar un proceso de una etapa para la conversión de una fuente no comestible, tal como lignocelulosa, en un material de valor añadido, tal como xilosa, arabinosa, glucosa, manosa, ácido glucurónico, furaldehído etc.
- Otro objeto más de la invención es proporcionar una hidrólisis de lignocelulosa de una sola etapa para dar xilosa y arabinosa catalizada por un catalizador ácido heterogéneo y sólido.
- Resumen de la Invención:
- Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso hidrolítico de un solo paso y de una sola etapa para la conversión de lignocelulosa en productos químicos de valor añadido, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- cargar la lignocelulosa en el reactor seguido de la carga de un disolvente y al menos un catalizador ácido heterogéneo y sólido;
 - opcionalmente lavar abundantemente el reactor con gas inerte o aire;
 - ajustar la presión a 1-70 bar y la temperatura de 50-250 °C del reactor, en agitación;
 - eleva la velocidad de agitación a 10-2000 rpm después de la estabilización de la temperatura requerida;
 - transportar la reacción que se ha mencionado anteriormente durante un periodo de 0,1 a 96 horas para obtener el producto de valor añadido deseado.
- En una realización de la presente invención el catalizador ácido heterogéneo y sólido que se utiliza se selecciona entre el grupo que consiste en zeolitas, zeolitas con Si/metal, sílice mesoporosa, óxidos y fosfatos, arcillas, resinas de intercambio iónico, heteropolíácidos, diversos sulfatos, fosfatos, selenatos, materiales cristalinos y materiales amorfos.
- En otra realización más, el catalizador que se usa es el catalizador de zeolita con Si/Al = 1-100 con estructura de poro regular y un diámetro de poro en el intervalo de 0,3-1,5 nm, zeolitas, tales como, ZSM-5, Y, X, Beta y MOR, zeolitas en su forma de H, formas de Na o NH₄, pero se convierten en la forma de H para generar sitios ácidos.
- En otra realización más, las zeolitas del catalizador con Si/Metal que se usan son zeolitas con una proporción de Si con

respecto al Metal = 1-100 (metalosilicatos), en las que el metal es Ga, Ti, Fe, Cr, Zn, P, B o Zr.

En otra realización más, el catalizador que se usa es el catalizador de sílice mesoporosa seleccionado entre el tipo MCM-41, FSM-16, SBA-15, HMM con estructura de poro regular y >2 nm de diámetro de poro y sílices con grupos funcionales unidos, tales como ácido carboxílico, tiol, -SO₃H.

- 5 En otra realización más, los catalizadores de sílice mesoporosa que se usan opcionalmente se incorporan con un metal seleccionado entre Ga, Al, Sb, In, Fe, Ti y P.

En otra realización más, el catalizador de sílice mesoporosa que se usa se selecciona entre Al-MCM-41, Al-SBA-15 y Ga-MCM-41.

- 10 En otra realización más, los catalizadores de óxido y de fosfato que se usan se seleccionan entre el grupo que consiste en ácido níobico (Nb₂O₅), MoO₃/ZrO₂, WO₃/ZrO₂, fosfatos de circonio, fosfatos de lantano, fosfatos de niobio y Mo, W, Nb, P, V, Si, Al sobre un soporte o mezclado con SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, C, óxidos metálicos, polímeros, y soportes solos o en combinaciones de los mismos.

- 15 En otra realización más, el catalizador de arcilla que se usa se selecciona entre el grupo que consiste en aluminosilicatos, filosilicatos, arcillas pilareadas, arcillas de intercambio catiónico y arcillas tratadas con ácido, preferentemente del tipo montmorillonita (K10).

En otra realización más, el catalizador de resinas de intercambio iónico son preferiblemente intercambiadores catiónicos seleccionados entre el grupo que consiste en Amberlyst-15, Amberlyst-35, Amberlite, Amberjet, Aowex, Auolite, perlas de Nafion (del tipo NR50) y compuestos de nafion-sílice (del tipo SAC-13).

- 20 En otra realización más, el catalizador heteropoliácido que se usa se selecciona entre el grupo que consiste en el tipo Keggin, el tipo Dawson, el tipo Waugh, el tipo Anderson y el tipo Silverton.

- 25 En otra realización más, el catalizador heteropoliácido que se usa es opcionalmente el ácido fosfotúngstico, ácido fosfomolibdico, ácido silicotungsténico y heteropoliácidos molibdovanadofosfóricos o los aniones de los mismos, sobre un soporte del grupo comprendido por óxidos metálicos, carbono, resinas, polímeros y/o el metal que reemplaza H⁺, tal como del tipo Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, donde x = 0-3 y Cs_xH_{4-x}SiW₁₂O₄₀, donde x = 0-4. El metal de reemplazo puede ser Cs, Pd, Rh y similares.

En otra realización más, el catalizador heterogéneo que se usa se selecciona entre sulfatos, fosfatos y selenatos.

En otra realización más, los soportes que se usan son opcionalmente cristalinos o amorfos seleccionados entre el grupo que consiste en Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, TiO₂, órgano-silicatos, carbono, polímeros, óxidos como tales o modificados con el tratamiento ácido o funcionalizados para dar propiedades ácidas.

- 30 En otra realización más, el gas inerte que se usa en la etapa b se selecciona entre nitrógeno, argón, helio e hidrógeno.

En otra realización más, la proporción de sustrato con respecto al disolvente que se usa está en el intervalo de 0,001-0,5 p/p.

En otra realización más, la proporción de sustrato con respecto al catalizador que se usa está en el intervalo de 0,2-500 p/p.

- 35 En otra realización más, el disolvente que se usa en la reacción es un disolvente orgánico o una mezcla de agua y disolvente orgánico en una proporción de 1:99 a 99:1, y el disolvente orgánico se selecciona entre el grupo que consiste en alcoholes, éteres, ésteres, hexano, ácidos, tolueno y xileno.

En otra realización más, el catalizador que se usa es reciclable y reutilizable.

- 40 En otra realización más, la fuente de hemicelulosas que se usa se selecciona entre el grupo que consiste en madera blanda, madera dura, lignocelulosas, hierbas, cosechas, cosechas pasadas, árboles, plantas, residuos de madera, desechos agrícolas, residuos forestales, pulpa, papel, residuos de pulpa y papel, residuos municipales, residuos procedentes del procesamiento de alimentos y subproductos de los mismos.

- 45 La presente invención se refiere a un proceso hidrolítico de una sola etapa de lignocelulosa con respecto a xilosa y arabinosa catalizada por el catalizador ácido heterogéneo y sólido. La hemicelulosa (modelo de sustrato de xilano) se obtiene a partir de espelta con avena o de madera de abedul que se carga en el reactor. También se cargan el agua y el catalizador y después el reactor se lava abundantemente con nitrógeno y se mantiene una presión final de 1-70 bar a temperatura ambiente. El reactor se calienta en agitación lenta hasta la temperatura deseada (50-250 °C). Una vez se alcanza la temperatura deseada, la agitación se aumenta a 500 rpm. Las reacciones se realizan durante un periodo de tiempo variable de 0,1 a 96 horas.

- 50 Breve descripción de dibujos:

La figura 1 ilustra el Efecto del catalizador en la hidrólisis de hemicelulosa: Xilano (espelta de avena), 0,6 g; catalizador, 0,3 g; agua, 60 g; presión de N₂, 50 bar a TA; temperatura, 130 °C; tiempo de reacción, 48 h; agitación, 500 rpm.

La figura 2 ilustra la hidrólisis catalizada con ácido sólido de hemicelulosa: Xilano (espelta de avena), 0,6 g; catalizador, 0,3 g; agua, 60 g; presión de N₂, 50 bar a TA; temperatura, 130 °C; tiempo de reacción, 48 h; agitación, 500 rpm.

- 55 La figura 3 ilustra el efecto de temperatura en la hidrólisis de hemicelulosa: Xilano (espelta de avena), 0,6 g; HUSY

(Si/Al = 15), 0,3 g; agua, 60 g; presión de N₂, 50 bar a TA; agitación, 500 rpm.

La figura 4 ilustra el efecto de la presión en la hidrólisis de hemicelulosa: Xilano (espelta de avena), 0,6 g; HUSY (Si/Al = 15), 0,3 g; agua, 60 g; temperatura 130 °C; tiempo de reacción, 24 h; agitación, 500 rpm.

5 La figura 5 ilustra el efecto de la fuente de hemicelulosa sobre la hidrólisis: Xilano (espelta con avena o madera de abedul), 0,6 g; HUSY (Si/Al = 15), 0,3 g; agua, 60 g; presión de N₂, 50 bar a TA; temperatura, 130 °C; tiempo de reacción, 48 h; agitación, 500 rpm.

Descripción detallada de la invención:

10 La presente invención descrita en este documento describe un proceso novedoso de una sola etapa y ecológicamente benigno para la conversión por hidrólisis de un material no comestible, tal como lignocelulosa, en materiales de valor añadido, tales como xilosa, arabinosa, glucosa, manosa, galactosa, ácido glucurónico y similares, en el que dicho proceso de hidrólisis está catalizado por un catalizador ácido heterogéneo y sólido. El material lignocelulósico la o lignocelulosa de la invención es celulosa, hemicelulosa y lignina.

15 El sustrato para la reacción es hemicelulosa incrustada en los tabiques celulares de cualquier planta, y puede obtenerse a partir de cualquier fuente de madera blanda o de madera dura y es insoluble en el agua. Las hemicelulosas de madera blanda se obtienen a partir de plantas, tales como el pino, picea, cedro, abeto, alerce, abeto de Douglas, cicuta, ciprés, secoya, tejo, pino del norte, pino amarillo, pino rojo de Canadá y similares. Las hemicelulosas de madera dura se obtienen a partir de plantas, tales como el roble europeo inglés, haya, ceniza, olmo, sicómoro, abedul, nogal y similares. Otras fuentes de hemicelulosas pueden seleccionarse entre lignocelulosas y hierbas, cosechas, cosechas pasadas, árboles, plantas, residuos de madera (incluyendo residuos de aserraderos), desechos agrícolas (incluyendo forraje de 20 maíz, bagazo), residuos forestales, pulpa y papel y sus residuos, residuos municipales, residuos procedentes del procesamiento de alimentos y subproductos, etc.

La reacción se realiza en un tipo de reactor que se selecciona entre un autoclave, un recipiente de acero inoxidable o recipientes de teflón o un reactor de vidrio o un reactor del tipo placa de plasma con capacidad variable.

25 La reacción se realiza a una temperatura que varía de 50 °C a 250 °C, en una atmósfera de gas inerte (nitrógeno, helio, argón, etc.) o hidrógeno o aire a presión de 1-70 bar. El tiempo de reacción varía de 0,1-96 horas a la velocidad de 10-2000 rpm con un lavado abundante opcional.

El disolvente para la reacción se selecciona entre el grupo que comprende las combinaciones de agua y disolventes orgánicos en la proporción de 1:99 a 99:1. El disolvente orgánico comprende el grupo de alcoholes, éteres, hexano, tolueno, xileno y similares.

30 El sustrato: la proporción disolvente varía en el intervalo de 0,001-0,5 p/p.

El sustrato: la concentración de catalizador de la invención está en el intervalo de 0,2-500 p/p.

35 En una realización de la invención, la hemicelulosa, el modelo de sustrato de xilano obtenido a partir de espelta con avena o de madera de abedul, se carga en el reactor. Se cargan el agua y el catalizador y el reactor se lava abundantemente con nitrógeno y se mantiene una presión final de 1-70 bar a temperatura ambiente. El reactor se calienta en agitación lenta hasta la temperatura deseada (50-250 °C). La agitación se aumenta a 500 rpm y la reacción se realiza durante 0,1-96 horas para obtener xilosa, arabinosa y glucosa y xilitol. Además, la mezcla de reacción se analiza por HPLC/LC-MS y se determina el rendimiento.

40 Los catalizadores heterogéneos de la presente invención se seleccionan entre el grupo de catalizador ácido sólido que consiste en zeolitas, zeolitas con Si/metál (metalosilicatos), sílice mesoporosa, sílices modificadas mesoporosa, óxidos y fosfatos, arcillas, resinas de intercambio iónico, heteropoliácidos, diversos sulfatos, fosfatos, selenatos, materiales cristalinos, materiales amorfos y similares. El catalizador puede ser un elemento de tierras raras y sus compuestos soportados como un soporte ácido o neutro o están en combinación con sulfatos o su precursor. Los catalizadores están opcionalmente activados a 150 °C o a 550 °C durante 1-16 horas en el aire o al vacío. Adicionalmente, el catalizador de la invención puede usarse de nuevo como se ilustra en este documento a continuación.

45 Las zeolitas con Si/Al = 1-100 con una estructura de poro regular y un diámetro de poro en el intervalo de 0,3-1,5 nm, incluyendo zeolitas, tales como, ZSM-5, Y, X, Beta, MOR y similares, en su forma de H o en formas de Na o NH₄, pero que antes de la reacción se convierten en la forma de H para generar sitios ácidos, son la clase de zeolita de catalizador de la presente invención.

50 Las zeolitas con Si/Metal = 1-100 (metalosilicatos), en las que el metal es Ga, Ti, Fe, Cr, Zn, P, B o Zr también pueden catalizar la conversión hidrolítica de hemicelulosa. El metal también puede ser de metales de tierras raras.

Los ácidos sólidos también pueden seleccionarse entre diversos metales mixtos, tales como silicealuminofosfatos (SAPO), ALPO y similares.

55 Los catalizadores de sílice mesoporosa son del tipo MCM-41, FSM-16, SBA-15, HMM con una estructura de poro regular y >2 nm de diámetro de poro, incluyendo dichas sílices con grupos funcionales unidos, tales como ácido carboxílico, tiol, -SO₃H y similares.

Las sílices mesoporosas con metal incorporado para aumentar la acidez son tales como Al-MCM-41, Ga-MC-41, Al-SBA-15 y similares. Los catalizadores de óxido y de fosfato que catalizan la hidrólisis de hemicelulosas son ácido

nióbico (Nb_2O_5), $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, WO_3/ZrO_2 , fosfatos de circonio, fosfatos de lantano, fosfatos de niobio y óxidos de Mo, W, Nb sobre un soporte de SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y similares. Los catalizadores de arcilla de la invención se seleccionan entre aluminosilicatos, filosilicatos, arcillas pilareadas, arcillas de intercambio catiónico, arcillas tratadas con ácido, preferiblemente del tipo Montmorillonita (K10).

Las resinas de intercambio iónico, preferiblemente intercambiadores catiónicos seleccionados entre Amberlyst-15, Amberlyst-35, Amberlite, Amberjet, Dowex, Duolite, perlas de Nafion (del tipo NR50) y compuestos de Nafion-sílice (del tipo SAC 13) pueden catalizar la reacción de la presente invención.

Los heteropoliácidos se seleccionan entre el tipo Keggin, el tipo Dawson, el tipo Waugh, el tipo Anderson o el tipo Silverton. El heteropoliácido es opcionalmente ácido fosfotungsténico, ácido fosfomolibdico, ácido silicotungsténico o heteropoliácidos molibdovanadofosfóricos o los aniones de los mismos. Son catalizadores soportados en los que dicho soporte se selecciona entre el grupo que consiste en óxidos metálicos, carbono, resinas y polímeros. El metal que reemplaza H^+ también se incluye, tal como $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, donde $x = 0-3$.

Otros catalizadores de la invención son diversos sulfatos, fosfatos, selenatos y diversos refuerzos que son opcionalmente cristalinos o amorfos seleccionados entre Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , órgano-silicatos, carbono, circonio sulfatado, polímeros, óxidos como tales o modificados con un tratamiento ácido. Los óxidos metálicos mixtos, tales como $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ y similares.

En una realización de la invención, el proceso hidrolítico de una sola etapa que se describe en este documento comprende adicionalmente la conversión de celulosa en productos derivados de valor añadido seleccionados entre xilosa, arabinosa, xilitol, arabitól, furfural, ácido xilárico, glicoles e hidroxifuranos. La etapa de conversión de la celulosa en productos derivados de valor añadido está catalizada por catalizadores ácidos sólidos y catalizadores metálicos soportados. Los procesos de conversión de hemicelulosa y celulosa en productos derivados de valor añadido son procesos de un solo paso.

Como se observa en la figura 1, la formación de xilosa a partir de hemicelulosa requiere un catalizador, con una conversión de más del 90 % y se obtiene una xilosa con un rendimiento del 51 % sobre un catalizador HBeta ($\text{Si/Al} = 19$) con las condiciones de reacción que se mencionan en la figura 1. Además de la formación xilosa también se obtienen oligómeros, tales como xilopentaosa (5 unidades de xilosa unidas entre sí), xilotriosa (3 unidades de xilosa unidas entre sí) y xilobiosa (2 unidades de xilosa unidas entre sí) con rendimientos del de 6, 10 y el 14 %, respectivamente. Sin el catalizador sólo se observa un rendimiento del 50 % de xilopentaosa y el 10 % de xilotetraosa (4 unidades de xilosa unidas entre sí) y no fue posible la formación de xilosa. Esto acentúa claramente el hecho de que la reacción de hidrólisis de hemicelulosa es una reacción catalítica, es decir, la reacción requiere un catalizador ácido. La formación de glucosa no se observa debido al solapamiento de los picos de glucosa y de xilosa en el análisis. Sin embargo, los cálculos para la formación de xilosa se basan en un área combinada (glucosa + xilosa) y la xilosa y la glucosa total presente en el sustrato (es decir, en el sustrato modelo de espelta con avena está presente ≥ 70 % de xilosa y ≤ 15 % de glucosa).

Como se observa en la figura 2, se observa que durante el transcurso de la reacción, en primer lugar la hemicelulosa se descompone térmicamente para dar oligómeros, que a su vez se convierten adicionalmente en un monómero (xilosa). También es interesante apreciar que, después de la activación del catalizador de HUSY ($\text{Si/Al} = 15$), el rendimiento de la xilosa (40 %) aumenta en comparación con el catalizador no activado (26 %). También se observó una formación de arabinosa con un rendimiento de aprox. el 70 %. También se observó la formación de furaldehído obtenido a partir de la deshidrociclización de xilosa y/o arabinosa con un rendimiento del 14 % sobre el catalizador de $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$.

El efecto de temperatura sobre la reacción catalítica de la presente invención se observa en la figura 3. Se observa claramente que la reacción depende en gran medida de la temperatura. A 100 °C, no se observa una formación de xilosa, pero según la temperatura aumenta de 100 a 200 °C, la formación de xilosa aumenta con la disminución del tiempo. A 120 °C, se observa una formación de xilosa del 13 % después de un tiempo de reacción de 72 h, mientras que a 130 °C y 140 °C se observa una formación de xilosa del 40 % y del 47 % después de un tiempo de reacción de 48 y 22 h, respectivamente. Si la temperatura aumenta adicionalmente a 150 °C, 160 °C y 170 °C, la formación xilosa es del 45, 41, 43 % después un tiempo de 10, 6 y 2,5 h, respectivamente. Adicionalmente, el aumento de la temperatura hasta 200 °C proporcionó xilosa al 45 % en un tiempo de reacción de 30 min.

Se observa a partir de la figura 4 que a 1 atm de presión, después de una reacción de 24 h con el catalizador de HUSY ($\text{Si/Al} = 15$), se forma xilosa al 18 %. Según aumentó la presión a 5 bar y superior, la formación de xilosa casi permanece constante (aprox. al 30-40 %).

Se conoce bien que las hemicelulosas derivadas de la madera blanda y la madera dura tienen diferente morfología y que el Grado de Polimerización (GP), es decir, las unidades de xilosa totales unidas entre sí para formar un polímero son diferentes. En el caso de hemicelulosa de madera blanda, se indica que el GP es de aproximadamente 100, mientras que para la hemicelulosa de madera dura es de aproximadamente 200. Esto hace que la hemicelulosa de madera dura sea difícil de degradar o puede ser que la velocidad de reacción sea inferior. Teniendo esto en cuenta, se realizó un estudio acerca de la fuente de hemicelulosa y los resultados se presentan en la figura 5. Se observa que es posible casi la misma formación de xilosa con cualquier sustrato de hemicelulosas.

Se observa que con catalizadores ácidos sólidos la hemicelulosa se hidroliza para dar monosacáridos, tales como xilosa, glucosa, arabinosa, manosa, oligómeros, tales como xilopentaosa, xilotetraosa, xilotriosa, xilobiosa y además

también se convierte en furaldehído y 5-hidroximetil furfuraldehído (HMF). La xilosa obtenida puede usarse extensamente como una materia prima para la síntesis de una diversidad variedad de productos químicos, químicamente o bioquímicamente, y se indica adecuadamente la producción de xilitol después de la hidrogenación del grupo -CHO de xilosa. Además, el xilitol se usa extensamente en aplicaciones alimentarias, farmacéuticas y de recubrimiento fino. El uso más importante de xilitol es como edulcorante y se usa en caramelos sin azúcar; que pueden consumirse por pacientes diabéticos. La xilosa también puede convertirse en glicoles (etileno, propileno, etc.) y también puede actuar como una fuente de hidrógeno como se muestra para el sustrato de sorbitol. La xilosa también puede convertirse en etanol, 2,3-butanodiol, ácido láctico y muchos otros productos químicos.

El proceso de la invención tiene las siguientes ventajas sobre los procesos catalizados con un ácido mineral convencional (HCl, H₂SO₄) y catalizados con enzimas:

1. Es un sistema no corrosivo.
2. El proceso no genera ningún residuo de neutralización ya que el sistema funciona con pH neutro debido al catalizador ácido sólido y se usa agua como medio de reacción.
3. La separación del catalizador y el producto es fácil, ya que el catalizador es sólido e insoluble en el medio de reacción, mientras que los productos (xilosa arabinosa, glucosa, furaldehído, oligómeros, etc.) formados son solubles en agua. Por lo tanto, se evita el costoso proceso total de separación del catalizador del medio/producto de reacción y puede emplearse solamente una sencilla etapa de filtración.
4. El manejo del catalizador es muy fácil y no necesita ninguna precaución especial como se requiere para manejar ácidos minerales.
5. La reacción es industrialmente aplicable.

A continuación, se describe en este documento el proceso de la invención presente con referencia a los siguientes ejemplos, que son sólo ilustrativos y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la invención de ningún modo.

Ejemplo: 1

En un autoclave se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosa obtenida a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 de HUSY (Si/Al = 15) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno.

Después de esto, se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 130 °C con agitación lenta (100 rpm). Una vez alcanzada la temperatura deseada de 130 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y la reacción se detiene después de 48 horas.

Análisis de la mezcla de reacción:

La mezcla de reacción se analiza por HPLC (Shimadzu co., Japón). Se usa agua como un disolvente de elución. Se usan un detector UV-vis y un detector del índice de refracción (RID) para la detección de los compuestos. La calibración de todos los compuestos (xilosa, arabinosa, glucosa, 5-hidroximetil furfural (HMF) y furaldehído) se realizó antes del análisis. La confirmación de productos también se hizo mediante el análisis por LC-MS.

Ejemplo 2:

En un autoclave (reactor por lotes) se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 g de Cs_{2,5}H_{0,5} PW₁₂O₄₀ y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después de esto se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 130 °C con agitación lenta (100 rpm). Una vez alcanzada la temperatura deseada de 130 °C la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y la reacción se detiene después de 24 horas para producir xilosa al 40 %.

Ejemplo 3:

En un autoclave se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 de HUSY (Si/Al = 15) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas helio. Después se cargan 50 bar de helio en el reactor. El reactor se calienta hasta 130 °C con agitación lenta (100 rpm). Una vez alcanzada la temperatura deseada de 130 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 48 horas para producir xilosa al 38 %.

Ejemplo 4:

En un autoclave se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 g de Nb₂O₅ y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 170 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 170 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 3 horas para producir xilosa al 19 %.

Ejemplo 5:

En un autoclave se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 g de Al₂O₃ y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 170 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura

deseada de 170 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 3 horas para producir xilosa al 20 %.

Ejemplo 6:

- 5 En un autoclave se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 g de $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, 60 g de agua y 50 bar de argón. El reactor se calienta hasta 170 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 170 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. La reacción se detuvo después de 3 horas. (No se lavó abundantemente) para producir xilosa al 11 %.

Ejemplo 7:

- 10 En un autoclave se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 g de Al-MC-41 (Si/Al = 50) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 170 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 170 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 3 horas para producir xilosa al 14 %.

Ejemplo 8:

- 15 En un autoclave se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 g de Al-SBA-15 (Si/Al = 10) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 170 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 170 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 3 horas para producir xilosa al 4 %.

20 Ejemplo 9:

- 25 En un autoclave se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 g de Amberlyst-15 (el catalizador se calienta a reflujo con agua y se lava con agua caliente antes de su uso) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 130 °C con agitación lenta (100 rpm). Una vez alcanzada la temperatura deseada de 130 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 48 horas para producir xilosa al 7 %.

Ejemplo 10:

- 30 En un autoclave se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 g de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Si/Al = 15) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 130 °C con agitación lenta (100 rpm). Una vez alcanzada la temperatura deseada de 130 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 24 horas para producir xilosa al 5 %.

Ejemplo 11:

- 35 En un autoclave se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 g de Ga-MCM-41 (Si/Ga = 10) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 170 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 170 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 3 horas para producir xilosa al 9 %.

Ejemplo 12:

- 40 En un autoclave se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,01 de HUSY (Si/Al = 15) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 130 °C con agitación lenta (100 rpm). Una vez alcanzada la temperatura deseada de 130 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 48 horas para producir xilosa al 34 %.

45 Ejemplo 13:

- 50 En un autoclave se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 g de HUSY (Si/Al = 15) y 20 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 120 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 130 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 24 horas para producir xilosa al 36 %.

Ejemplo 14:

- 55 En un autoclave se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 g de HUSY (Si/Al = 15) y 60 g de disolvente (40 g de tolueno y 20 g de agua). El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 120 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 120 °C, la agitación se aumenta hasta 1000 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 48 horas para producir xilosa al 8 %.

Ejemplo 15:

En un autoclave se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 g de HUSY (Si/Al = 15) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 130 °C con agitación lenta (100 rpm). Una vez alcanzada la temperatura deseada de 130 °C, la agitación se aumenta hasta 1000 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 48 horas para producir xilosa al 42 %.

Ejemplo 16:

En un autoclave (reactor por lotes) se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 g de HUSY (Si/Al = 15) y 60 g de agua. El reactor se calienta hasta 130 °C con agitación lenta (100 rpm). Una vez alcanzada la temperatura deseada de 130 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y la reacción se detiene después de 48 horas. En esta reacción no se usa ningún gas inerte y produjo xilosa al 38 %.

Ejemplo 17:

En un autoclave (reactor por lotes) se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 g de MCM-41 sulfonado (C-41 con un grupo -SO₃H unido) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno y se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 120 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 120 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 48 horas para producir xilosa al 10 %.

Ejemplo 18

En un autoclave se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,3 g de montmorillonita K10 (arcilla) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno y se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 170 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 170 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 3 horas. Esto dio como resultado una producción con un rendimiento del 29 % de xilosa.

Ejemplo 19:

En un autoclave (reactor por lotes) se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,6 g de HUSY (Si/Al = 15) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno y se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 170 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 170 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 3 horas.

Después de retirar la mezcla de reacción del autoclave, se centrifuga y se retira el polvo húmedo (que contiene el catalizador y la hemicelulosa sin reaccionar). Este polvo húmedo se lava 3 veces con agua destilada fría. A continuación, se usa el polvo para la siguiente reacción con la carga como se indica a continuación, 0,6 g de xilano, un catalizador de HUSY recuperado (Si/Al = 15) con hemicelulosa sin reaccionar (polvo húmedo) y 60 g de agua. Las condiciones de reacción para el experimento de reciclaje son las mismas que anteriormente. Se hace un muestreo periódico y la reacción se detiene después de 3 horas, dando como resultado xilosa con un rendimiento del 36 %.

Ejemplo 20:

En un reactor de teflón (reactor por lotes) se cargan 0,4 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,2 g de HUSY (Si/Al = 15) y 40 g de agua. El reactor se calienta hasta 130 °C con agitación (no se miden las rpm). La reacción se detiene después de 24 horas, para producir xilosa al 30 %.

Ejemplo 21:

En un autoclave (reactor por lotes) se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas a partir de madera blanda, espelta con avena), 0,24 g de HUSY (Si/Al = 15) y 0,06 g de SO₄²⁻/ZrO₂ (cantidad de catalizador total, 0,3 g) y se cargan 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. Después, el reactor se calienta hasta 170 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 170 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 3 horas para obtener xilosa con un rendimiento del 33 %.

Ejemplo 22:

En un autoclave (reactor por lotes) se cargan 0,6 g de xilano (hemicelulosas obtenidas de la madera dura de abedul), 0,3 g de HUSY (Si/Al = 15) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. Después, el reactor se calienta hasta 130 °C con agitación lenta (100 rpm). Una vez alcanzada la temperatura deseada de 130 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y la reacción se detiene después de 48 horas. El resultado de la reacción es xilosa con un rendimiento del 36 %.

Ejemplo 23:

En un autoclave se cargan 0,6 g de bagazo, 0,3 g de HUSY (Si/Al = 15) y 60 g de agua. El reactor se lava

abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 170 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 170 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 1,5 horas para producir 0,09 g de xilosa.

5 Ejemplo 24:

En un autoclave se cargan 0,6 g de bagazo, 0,3 g de montmorillonita K10 (arcilla) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 170 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 170 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 1,5 horas para producir 0,08 g de xilosa.

10

Ejemplo 25:

En un autoclave se cargan 0,6 g de bagazo, 0,3 g de HBeta (Si/Al = 19) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 170 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 170 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 2 horas para producir 0,09 g de xilosa.

15

Ejemplo 26:

En un autoclave se cargan 0,6 g de bagazo, 0,3 de HUSY (Si/Al = 15) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 120 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 120 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 40 horas para producir 0,08 g de xilosa.

20

Ejemplo 27:

En un autoclave se cargan 0,6 g de bagazo, 0,3 de HUSY (Si/Al = 15) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 140 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 140 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 12 horas para producir 0,08 g de xilosa.

25

Ejemplo 28:

En un autoclave se cargan 0,6 g de bagazo, 0,3 de HUSY (Si/Al = 15) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se carga 1 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 170 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 170 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 1,5 horas para producir 0,08 g de xilosa.

30

Ejemplo 29:

En un autoclave se cargan 0,6 g de bagazo, 0,3 de HUSY (Si/Al = 15) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno. Después se cargan 5 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 170 °C con agitación lenta (100 rpm). Para lograr la temperatura deseada de 170 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y se detiene la reacción después de 1,5 horas para producir 0,09 g de xilosa.

35

Ejemplo 30:

En un autoclave se cargan 0,6 g de bagazo, 0,3 de HUSY (Si/Al = 15) y 60 g de agua. El reactor se lava abundantemente 3 veces con gas nitrógeno y se cargan 50 bar de nitrógeno en el reactor. El reactor se calienta hasta 170 °C con agitación lenta (100 rpm). Tras lograr la temperatura deseada de 170 °C, la agitación se aumenta hasta 500 rpm. Se hace un muestreo periódico y la reacción se detiene después de 2 horas para producir 0,09 g de xilosa.

45

Después de retirar la mezcla de reacción del autoclave, se centrifuga y se retira el polvo húmedo (que contiene el catalizador y bagazo sin reaccionar). Este polvo húmedo se lava 3 veces con agua destilada fría. A continuación, el polvo se usa en la siguiente reacción con una carga como se indica a continuación, 0,6 g de bagazo, catalizador de HUSY recuperado (Si/Al = 15) con bagazo sin reaccionar (polvo húmedo) y 60 g de agua. Las condiciones de reacción para el experimento de reciclaje son las mismas que anteriormente. Se hace un muestreo periódico y la reacción se detiene después de 2 horas, dando como resultado 0,08 g de xilosa.

50

Ejemplo 31

Se mezcló material lignocelulósico (Bagazo) (0,6 g) sin ningún tratamiento físico y/o químico previo con agua (30 g), tolueno (30 g) y el catalizador sólido ácido, 0,3 g en un autoclave. La temperatura de reacción de 170 grados C se mantuvo sin la presión de N₂. Se observó un rendimiento de furfural del 40 % con el catalizador de HUSY (Si/Al = 15) después de 5 h de tiempo de reacción.

55

Ejemplo 32

Se mezcló material lignocelulósico (Bagazo) (0,6 g) sin ningún tratamiento físico y/o químico previo con agua (30 g), tolueno (30 g) y el catalizador sólido ácido, 0,3 g en un autoclave. La temperatura de reacción de 170 grados C se mantuvo con presión de N₂ (5 bar). Se observó un rendimiento de furfural del 40 % con el catalizador de HUSY (Si/Al = 15) después de 5 h de tiempo de reacción.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso hidrolítico de un solo paso y de una sola etapa para la conversión de material lignocelulósico en productos derivados de valor añadido.
5 En el que dicho proceso consiste en:
 - a. cargar el material lignocelulósico en el reactor seguido por la carga de un disolvente y al menos un catalizador ácido heterogéneo y sólido;
 - b. opcionalmente lavar abundantemente el reactor con gas inerte o aire;
 - c. ajustar la presión a 1-70 bar y la temperatura de 50-250 °C del reactor, en agitación;
 - 10 d. elevar la velocidad de agitación a 10-2000 rpm después de la estabilización de la temperatura requerida y
 - e. llevar a cabo dicha reacción anterior durante un periodo de 0,1 a 96 horas para obtener el producto de valor añadido deseado.
- 15 2. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 1, en el que dicho catalizador ácido heterogéneo sólido usado se selecciona entre el grupo que comprende zeolitas, zeolitas con Si/metal, sílice mesoporosa, óxidos y fosfatos, arcillas, resinas de intercambio iónico, heteropoliácidos, diversos sulfatos, fosfatos, selenatos, materiales cristalinos y materiales amorfos.
- 20 3. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 2, en el que el catalizador de zeolita tiene Si/Al = 1-100 con una estructura de poro regular y un diámetro de poro en el intervalo de 0,3-1,5 nm, zeolitas, tales como, ZS-5, Y, X, Beta y OR, zeolitas en sus formas H, Na o NH₄, pero que se convierten en la forma H para generar sitios ácidos.
- 25 4. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 2, en el que dichas zeolitas con Si/Metal tienen Si con respecto a una proporción de Metal de 1-100 (metalosilicatos), en el que dicho metal es Ga, Ti, Fe, Cr, Zn, P, B o Zr.
5. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 2, en el que dicho catalizador de sílice mesoporosa se selecciona entre el tipo MCM-41, FSM-16, SBA-15, HMM con una estructura de poro regular y >2 nm de diámetro de poro y sílices con grupos funcionales adjuntos, tales como ácido carboxílico, tiol y -SO₃H.
- 30 6. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 2, en el que los catalizadores de sílice mesoporosa se incorporan opcionalmente con el metal seleccionado entre Ga, Al, Sb, In, Fe, Ti y P, tales como Al-MCM-41, Al-SBA-15 y Ga-MCM-41.
- 35 7. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 2, en el que los catalizadores de óxido y de fosfato se seleccionan entre el grupo que comprende ácido níobico (Nb₂O₅), MoO₃/ZrO₂, WO₃/ZrO₂, fosfatos de circonio, fosfatos de lantano, fosfatos de niobio y Mo, W, Nb, P, V, Si, Al sobre un soporte o mezclados con SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, C, óxidos metálicos, polímeros, y soportes solos o en combinaciones de los mismos.
- 40 8. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 2, en el que el catalizador de arcilla se selecciona entre el grupo que comprende aluminosilicatos, filosilicatos, arcillas pilareadas, arcillas intercambiadas por cationes y arcillas tratadas con ácido, preferentemente del tipo montmorillonita (K10).
- 45 9. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 2, en el que el catalizador de resina de intercambio iónico es preferentemente intercambiadores catiónicos seleccionados entre el grupo que comprende los tipos Amberlyst-15, Amberlyst-35, Amberlite, Amberjet, Aowex, Auolite, perlas de Nafion (del tipo NR50) y compuestos de nafion-sílice (del tipo SAC-13).
- 50 10. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 1, en el que el catalizador heteropoliácido se selecciona entre el grupo que comprende el tipo Keggin, el tipo Dawson, el tipo Waugh, el tipo Anderson y el tipo Silverton.
- 55 11. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 2, en el que el catalizador heteropoliácido es opcionalmente ácido fosfotúngstico, ácido fosfomolibdico, ácido silicotúngstico y heteropoliácidos molibdovanadofosfóricos o los aniones de los mismos, sobre un soporte del grupo que comprende óxidos metálicos, carbono, resinas, polímeros y/o el metal que reemplaza H⁺, tal como del tipo Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, donde x = 0-3, y Cs_xH_{4-x}SiW₁₂O₄₀, donde x = 0-4, los metales de reemplazo son Cs, Pd y Rh.
- 60 12. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 7, en el que los soportes se seleccionan opcionalmente cristalinos o amorfos entre el grupo que comprende Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, TiO₂, órgano-silicatos, carbono, polímeros, óxidos como tales o modificados con tratamiento ácido o funcionalizados para dar propiedades ácidas.

13. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 1, en el que el gas inerte en la etapa b se selecciona entre nitrógeno, argón, helio e hidrógeno.
- 5 14. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 1, en el que el material lignocelulósico con respecto a la proporción de disolvente está en el intervalo de 0,001-0,5 p/p.
15. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 1, en el que el material lignocelulósico con respecto a la proporción de catalizador está en el intervalo de 0,2-500 p/p.
- 10 16. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 1, en el que el disolvente en la reacción es un disolvente opcionalmente orgánico o una mezcla de agua y disolvente orgánico en una proporción de 1:99 a 99:1, y dicho disolvente orgánico se selecciona entre el grupo que comprende alcoholes, éteres, ésteres, hexano, ácidos, tolueno y xileno.
- 15 17. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 1, en el que dicho catalizador es reciclable y reutilizable.
18. Un proceso como se ha indicado en la reivindicación 1, en el que la fuente de material lignocelulósico se selecciona entre el grupo que comprende madera blanda, madera dura, lignocelulosas, hierbas, cultivos, cultivos de espelta, árboles, plantas, residuos de madera, desechos agrícolas, residuos forestales, pulpa, papel, desechos de pulpa y papel, 20 residuos municipales, residuos del procesamiento de alimentos y subproductos de los mismos.
19. Productos derivados de valor añadido preparados mediante un proceso como se ha indicado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos productos derivados de valor añadido son xilosa, arabinosa, xilitol, arabitol, 25 furfural, ácido xilárico, glicoles e hidroxifuranos.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60

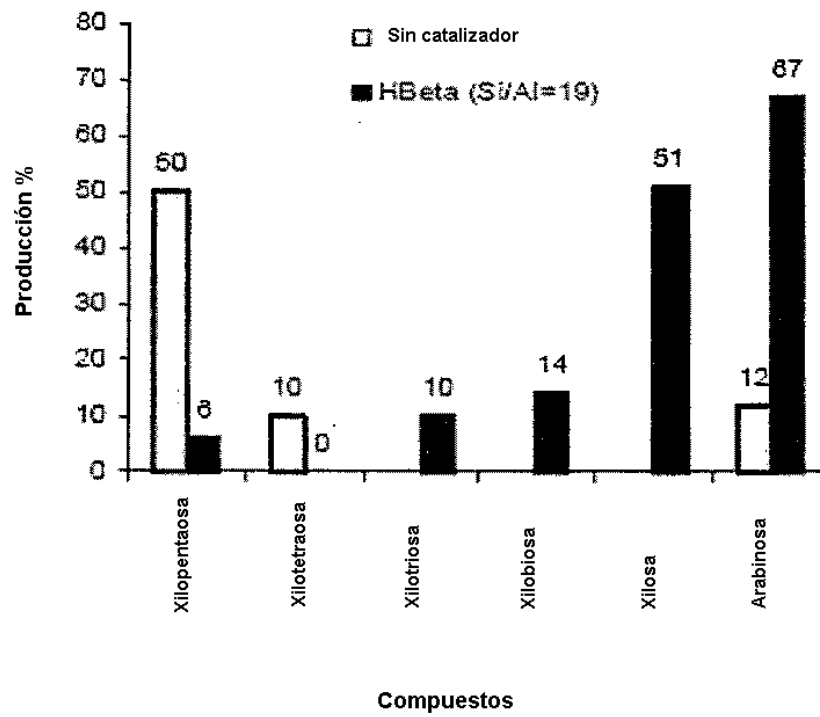


Figura 1

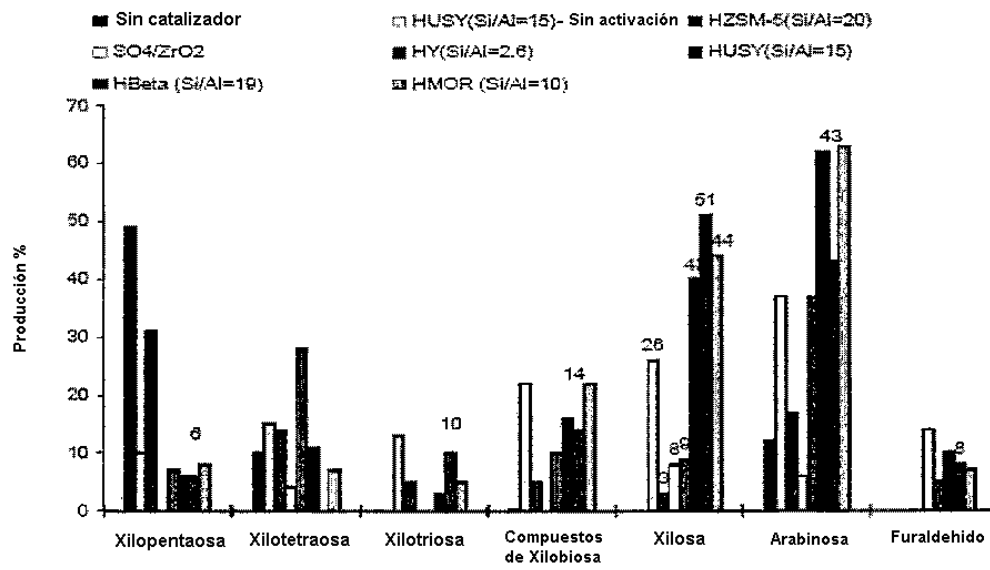


Figura 2

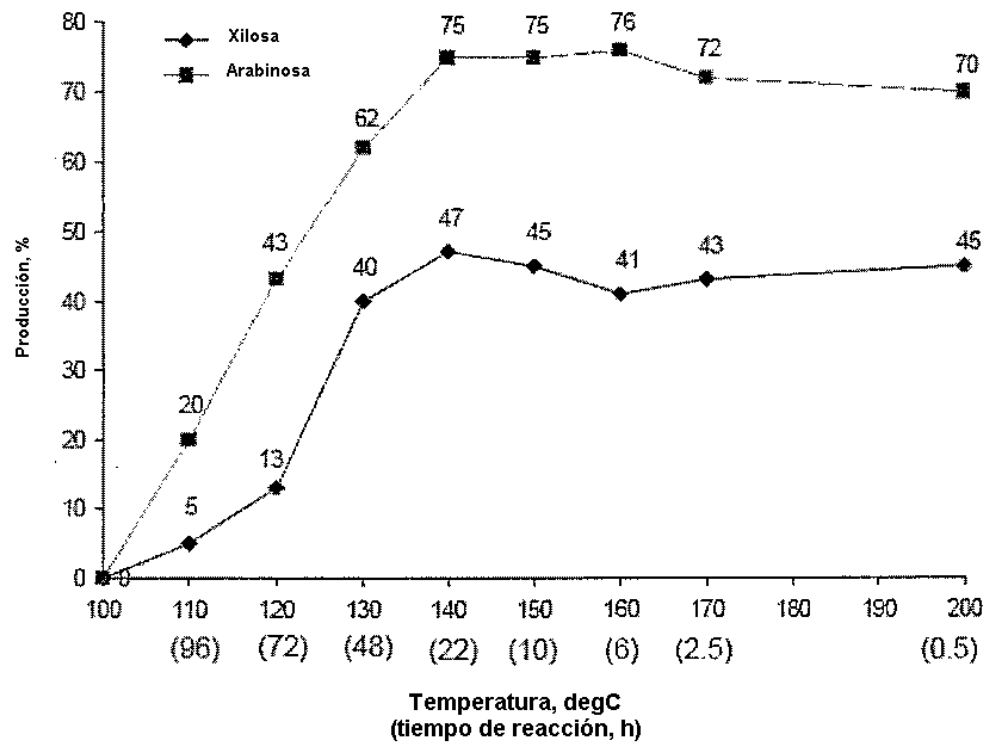


Figura 3

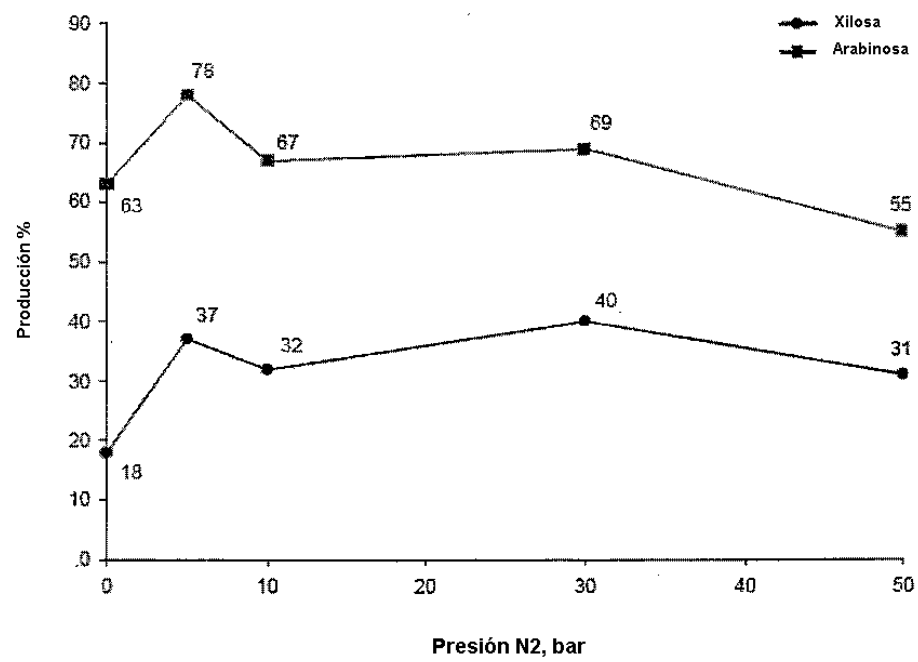


Figura 4

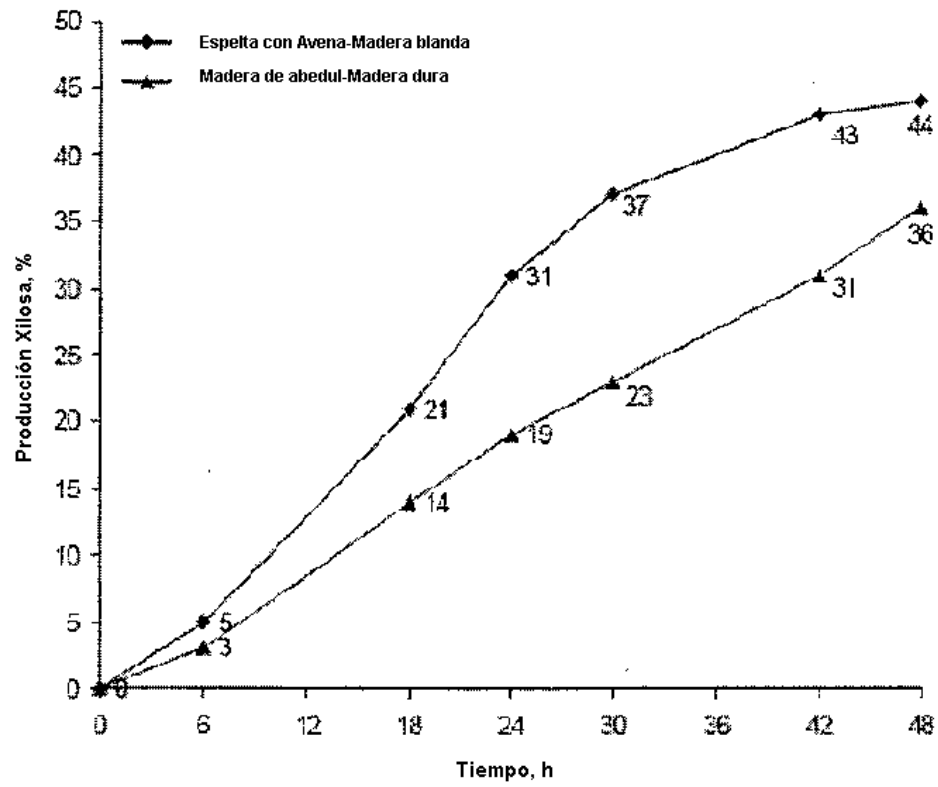


Figura 5



- ②① N.º solicitud: 201290060
②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.01.2010
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C13K13/00** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	JP 2006129735 A (UNIV. HIROSHIMA) 25.05.2005, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	1-19
X	US 2009118494 A1 (BLAIR et al.) 07.05.2009, todo el documento.	1-19
A	WO 9640970 A1 (ARKENOL) 19.12.1996, todo el documento.	1-19

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
23.12.2013

Examinador
A. Rúa Agüete

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C13K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.12.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-19	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-19	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	JP 2006129735 A (UNIV. HIROSHIMA)	25.05.2005
D02	US 2009118494 A1 (BLAIR et al.)	07.05.2009

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un proceso hidrolítico monoetapa para la conversión de material lignocelulósico en productos derivados de valor añadido mediante las etapas de carga del material lignocelulósico un disolvente y al menos un catalizador ácido sólido heterogéneo en el reactor, ajuste de la presión a 1-70bar y la temperatura a 50-250°C bajo condiciones de agitación, elevación de la velocidad de agitación a 10-2000rpm después de la estabilización de la temperatura requerida y llevar a cabo la reacción anterior durante un periodo de 0.1 a 96 horas.

El documento D1 divulga un procedimiento para la preparación azúcares partiendo de un material celulósico que es hidrolizado en presencia de agua y de un catalizador sólido ácido. El catalizador puede ser una zeolita. El material de naturaleza celulósica puede proceder de árboles (coníferas, cedro), es decir, puede tratarse de lignocelulosa (ver párrafo 36). La temperatura de reacción se encuentra dentro del rango comprendido entre los 100 y 300°C. El proceso objeto de la invención es nuevo ya que el tiempo de reacción y la velocidad de agitación indicados en las etapas (d) y no se mencionan en D1.

El documento D2 divulga la hidrólisis de lignocelulosa en la presencia de un aluminosilicato. El proceso reivindicado es nuevo en comparación con el proceso divulgado en D2 puesto que en este caso no se necesita disolvente.

El problema técnico que subyace en la solicitud teniendo en cuenta el documento más cercano en el estado de la técnica, D1, se podría definir como la provisión de un proceso posterior para la obtención de azúcares partiendo de la lignocelulosa.

Este problema técnico ha sido resuelto mediante la optimización del tiempo de reacción y de la velocidad de agitación requerida para el movimiento de la masa de reacción en el interior del reactor. La identificación de estos parámetros no va más allá de las habilidades ordinarias comunes dentro del estado de la técnica.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 19 de la solicitud carece de actividad inventiva. (Art. 8 LP).