



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0816935-7 B1

(22) Data do Depósito: 29/07/2008

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



(54) Título: MÉTODO PARA PREPARO DE HIDROLISADO BASE PELA HIDRÓLISE DE MATERIAIS DE CELULOSE DE PLANTAS COM ÁCIDO SULFÚRICO CONCENTRADO

(51) Int.Cl.: C07H 3/06; C07H 1/00; C13K 1/02

(52) CPC: C07H 3/06,C07H 1/00,C13K 1/02

(30) Prioridade Unionista: 18/09/2007 CN 200710030294.2

(73) Titular(es): PEIHAO CHEN

(72) Inventor(es): PEIHAO CHEN

**"MÉTODO PARA PREPARO DE HIDROLISADO BASE PELA HIDRÓLISE DE
MATERIAIS DE CELULOSE DE PLANTAS COM ÁCIDO SULFÚRICO
CONCENTRADO"**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção diz respeito a um método para aproveitamento de materiais de celulose de plantas e, mais particularmente, a um método para preparar hidrolisado base pela hidrólise de materiais de celulose de plantas com ácido sulfúrico concentrado.

10 FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

 A produção de combustível líquido e produtos químicos a partir de fontes de energia renováveis, tais como a celulose reduziria o problema das fontes de energia fóssil, como a redução do petróleo. A tecnologia do uso de
15 celulose para produzir combustível líquido e produtos químicos compreende as etapas de hidrolisar celulose para formar um carboidrato, tal como um oligossacarídeo ou um monossacarídeo, e fermentar o carboidrato para produzir combustível líquido e produtos químicos através do uso de
20 microorganismos. Tipicamente, métodos de hidrólise de celulose para formar açúcares, incluem método de diluição de ácido, método de ácido concentrado e método enzimático; destes o método de hidrólise de ácido concentrado apresenta vantagens de baixa temperatura de reação, alto rendimento e
25 poucos produtos colaterais e a desvantagem do alto custo da recuperação ácida.

 O processo de hidrólise de ácido concentrado de celulose compreende principalmente dois procedimentos: (1) processo principal da hidrólise de celulose para

oligossacarídeos em ácido concentrado, dessa forma obtendo hidrolisado base; e (2) processo pós-hidrólise de hidrólise dos polissacarídeos para glicose, dessa forma obtendo pós-hidrolisado.

5 Um processo aperfeiçoado comum de hidrólise de ácido sulfúrico concentrado de celulose é um processo de hidrólise de ácido sulfúrico de baixa temperatura e dois estágios. O processo inclui basicamente primeiro a hidrólise de hemicelulose dos materiais de celulose de
10 plantas para formar monossacarídeos que contém pentaglicose como elemento principal pelo uso de ácido sulfúrico diluído, em seguida dissolvendo e hidrolisando a celulose residual para oligossacarídeos, por exemplo celotetrose e similares, pelo uso de solução de ácido sulfúrico com 65-
15 80% em peso, e diluição e aquecimento do hidrolisado resultante por um período de tempo para hidrolisar o oligossacarídeo para glicose.

O processo concreto de hidrólise de ácido concentrado, tal como o processo da ARKANSAS University
20 descrito na Patente norte-americana 4.608.245 de Clausen ET. AL. é descrito como incluindo as seguintes etapas: misturar material celulósico com 70-72% em peso de ácido sulfúrico a uma temperatura de 50°C por 10 minutos e manter a razão de ácido sulfúrico para celulose acima de 7,2;
25 diluir o ácido com água até que a concentração deste esteja entre 40-50% em peso, e incubar a 90°C por 20 minutos; separar a lignina do hidrolisado; efetuar uma primeira extração no hidrolisado resfriado pelo uso de um primeiro extrator de alcanóis C₄~C₇, tal como heptanol, dessa forma

obtendo um refinado de extração rico em glicose e um primeiro extrato rico em ácido sulfúrico e o primeiro extrator; em seguida efetuando uma segunda extração ao primeiro extrato pelo uso de um segundo extrator de benzeno, CCl_4 ou tolueno, dessa forma obtendo um refinado de extração contendo somente água e ácido sulfúrico e um extrato contendo somente o primeiro e o segundo extratores; em seguida separando o primeiro extrator do segundo extrator pelo uso de um método de destilação com pressão reduzida para reciclar o ácido recuperado, o primeiro e segundo extratores; finalmente, neutralizando a quantidade remanescente de ácido sulfúrico com cal, e filtrando para obter uma glicose líquida sem ácido sulfúrico. A maior originalidade do processo é o uso do método de extração para separar açúcares de ácidos. Este princípio parece muito perfeito. É observado, no entanto, que a tecnologia não oferece praticidade após uma breve análise. De acordo com a modalidade preferida da patente, as composições do hidrolisado obtido do processo de pós-hidrólise incluem 55% ácido sulfúrico, 40,5% água e 4,5% açúcares, isto é, a razão do ácido sulfúrico para os açúcares é igual a 12,2. As composições do primeiro extrato incluem 79,4% heptanol, 14,5% ácido sulfúrico, 5,3% água e quantidade residual de açúcares, isto é, a razão do heptanol para o ácido sulfúrico é igual a 5,5. Na segunda extração, a razão de benzeno para heptanol é cerca de 5, isto é, a quantidade de benzeno necessário para evaporar é $12,2 \times 5,5 \times 5 = 335,5$ kg, e a quantidade de calor desperdiçado é $335,5 \text{ kg} \times 434 \text{ kJ/kg} = 145.607 \text{ kJ}$. No entanto, a oxidação completa de um

kg de glicose rende energia apenas de 15.945 kJ, o que é muito menos do que a quantidade de calor necessário para evaporar o benzeno. Obviamente, é um processo sem praticidade, cuja saída em termos de energia é muito menor do que a entrada.

É obvio que, no processo atual de hidrólise de ácido sulfúrico concentrado, a solução de ácido sulfúrico concentrado com uma concentração de 65-80% em peso é uma reação impar com materiais celulósicos. Para assegurar uma hidrólise substancial da celulose dissolvida para monossacarídeo em um processo completo de hidrólise (a saber, o processo principal e hidrólise e o processo pós-hidrólise), o peso da celulose hidrolisável por unidade de peso de ácido sulfúrico é muito pequeno (a saber, a razão do peso da celulose para ácido sulfúrico é pequena), fazendo com que os custos da recuperação ácida sejam altos demais por quilo de açúcar obtido pela hidrólise. Além disso, o teor de água do hidrolisado principal é mais alto. Ainda, torna-se difícil recuperar ácido do pós-hidrolisado, restringindo dessa forma as aplicações da hidrólise de ácido sulfúrico concentrado que incluem muitas vantagens.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Para superar as desvantagens acima descritas, a presente invenção tem como objetivo fornecer um método para preparar hidrolisado base pela hidrólise de materiais de celulose de plantas com ácido sulfúrico concentrado, de modo a obter um hidrolisado principal com baixo teor de água, o que é benéfico para reciclar o ácido sulfúrico da hidrólise. Ainda, o método de hidrólise da presente

invenção pode aumentar muito e maximizar a razão da celulose para o ácido sulfúrico.

O método para preparar hidrolisado base pela hidrólise de materiais de celulose de plantas com ácido sulfúrico compreende as etapas de:

(1) dissolver parte dos materiais de celulose de plantas pela solução de ácido sulfúrico dessa maneira formando um primeiro hidrolisado;

(2) acrescentar ácido sulfúrico concentrado com uma concentração maior do que 80% em peso ao primeiro hidrolisado quando o ácido sulfúrico no primeiro hidrolisado não consegue mais dissolver os materiais de celulose de plantas, e em seguida acrescentar outra parte dos materiais de celulose de plantas desta maneira formando um segundo hidrolisado; e

(3) repetir a etapa (2) quando o ácido sulfúrico no segundo hidrolisado não consegue mais dissolver os materiais de celulose de plantas, até que todos os materiais de celulose de plantas estejam completamente hidrolisados dessa maneira obtendo um hidrolisado base.

Preferivelmente, a concentração da solução de ácido sulfúrico na etapa (1) é 72-80% em peso. A concentração do ácido sulfúrico nas etapas (2) e (3) é preferivelmente 90-98% em peso.

Nas etapas (2) e (3) o ácido sulfúrico concentrado é acrescentado para manter sua concentração no hidrolisado abaixo de 80% em peso.

A quantidade de ácido sulfúrico acrescentado na última vez da etapa (3) é tal que a concentração de ácido sulfúrico no hidrolisado não é menor do que 60% em peso.

O método da presente invenção é executado a uma
5 temperatura entre a temperatura ambiente e 80°C, preferivelmente a uma temperatura de 30-40°C. A adição em etapas do ácido sulfúrico concentrado irá resultar em uma liberação de calor durante a diluição do ácido, assim uma temperatura de reação entre 30-40°C pode ser alcançada sem
10 entrada adicional de calor mesmo que o processo seja efetuado em temperatura ambiente. Quando o hidrolisado base é obtido a uma temperatura abaixo de 45°C, o hidrolisado base é incubado a uma temperatura entre 45-55°C por 5-20 minutos após a adição de todos os materiais de celulose
15 métricos e ácido sulfúrico, de tal modo que a celulose dissolvida pode ser hidrolisada para um polímero de glicose solúvel que é solúvel em água e fácil de ser hidrolisado pelo ácido diluído para monossacarídeo.

De outro modo, uma quantidade maior de polímero
20 insolúvel de glicose será formada, que é insolúvel em água e difícil de ser hidrolisada pelo ácido diluído para formar monossacarídeo e, por sua vez, reduzindo os rendimentos. Um hidrolisado base contendo oligossacarídeo será obtido depois que a hidrólise principal for efetuada.

25 No método da presente invenção, materiais de celulose de plantas são quaisquer materiais contendo celulose, preferivelmente materiais de celulose de plantas pré-tratados para remoção de hemicelulose e, mais preferivelmente, materiais de celulose de plantas pré-

tratados para remoção de hemicelulose e lignina parcial e em uma forma de fibra única, a saber, um estado unicelular. De um lado, a pentose que forma a hemicelulose é fácil de decompor em ácido concentrado, reduzindo o rendimento. Por
5 outro lado, o material de celulose no estado unicelular tem uma área de contato máxima com o ácido, assim o tempo de penetração do ácido é reduzido, e a taxa de dissolução da celulose melhora significativamente e, por sua vez, a decomposição dos açúcares na condição de ácido concentrado
10 foi reduzida (hidrólise da celulose e decomposição dos açúcares sempre são concomitantes na condição de ácido concentrado). Assim o rendimento de açúcares é aumentado.

No método da presente invenção, o teor de água dos materiais de celulose de plantas está entre 10-15% em peso,
15 preferivelmente 10% em peso.

No método da presente invenção, o ácido sulfúrico mistura e reage com os materiais de celulose de plantas em bateladas. Através do uso de celulose dissolvida e hidrolisada para diluir o ácido sulfúrico concentrado
20 adicionado em lotes, é possível alcançar o objetivo de dissolver e hidrolisar celulose máxima com um mínimo de ácido sulfúrico, desta maneira reduzindo os custos da recuperação de ácido por quilo de açúcar obtido pela hidrólise. O teor de água do hidrolisado base obtido pela
25 presente invenção é menor, o que é benéfico para a posterior recuperação ácida e a separação dos açúcares.

A recuperação ácida é crucial para comercializar métodos de hidrólise de ácido sulfúrico concentrado de celulose. A redução do custo da recuperação ácida tem sido

um assunto crucial. Assim, é desejável dissolver e hidrolisar o máximo possível por unidade de peso de ácido sulfúrico, de modo a minimizar o custo da recuperação ácida por unidade de peso de açúcares. É conhecido que, a
5 celulose pode dissolver e efetuar uma hidrólise homogênea em ácido sulfúrico a 65-80% em peso. Ácido sulfúrico com uma concentração de 80-100% em peso pode dissolver e hidrolisar a celulose, no entanto os sacarídeos sofrem rápida carbonização devido a alta acidez do hidrolisado. O
10 rendimento do monossacarídeo é portanto reduzido. Tipicamente, ácido sulfúrico com uma concentração tão alta não será utilizado para efetuar uma hidrólise. No entanto, é obvio que, quanto maior for a concentração do ácido sulfúrico, maior a quantidade de celulose que pode ser
15 dissolvido e hidrolisado. Portanto, é desejável preparar uma parte da solução de ácido sulfúrico no início e então acrescentar uma certa quantidade de material de celulose; acrescentar uma parte adicional de ácido sulfúrico concentrado quando se torna difícil continuar a hidrólise
20 (assegurando-se que a concentração de ácido sulfúrico do hidrolisado é menor do que 80% em peso para evitar que os açúcares sejam carbonizados), de modo a dissolver material celulósico adicional. Repetir tal procedimento de adição de celulose e ácido sulfúrico concentrado, até que toda a
25 quantidade pré-determinada de material celulósico e ácido sulfúrico concentrado tenha sido adicionada. A quantidade de ácido sulfúrico concentrado adicionado na última batelada deve tornar a concentração de ácido sulfúrico no hidrolisado não menor do que cerca de 60% em peso para

assegurar que a celulose dissolvida pode ser hidrolisada para formar polímero de glicose o mais solúvel possível. O polímero de glicose insolúvel é difícil de ser hidrolisado na condição de ácido diluído da pós-hidrólise. A quantidade
5 de celulose capaz de ser dissolvida e hidrolisada por uma certa quantidade de ácido sulfúrico será reduzida se mais polímero de glicose insolúvel é formado. De fato, este é um método de adição de ácidos passo a passo. O ácido sulfúrico concentrado usado na presente invenção apresenta uma
10 concentração de, por exemplo, 90-98% em peso, ao invés de 65-80% em peso usado atualmente, assim, o teor de água do hidrolisado é muito menor do que o do hidrolisado atual. Considera-se que, o material de diluição do ácido sulfúrico concentrado é a celulose dissolvida e o oligossacarídeo é
15 obtido da hidrólise, não da água, dessa forma evitando que a quantidade de celulose dissolvida e hidrolisada por uma certa quantidade de ácido sulfúrico seja reduzida. Em outras palavras, é capaz de aumentar a quantidade de celulose dissolvida e hidrolisada por uma certa quantidade
20 de ácido sulfúrico. De acordo com o método da adição passo a passo, a água introduzida no método será reduzida sempre que a quantidade de ácido sulfúrico usado na etapa (1) for reduzida e/ou a concentração de ácido sulfúrico acrescentada posteriormente for maior. Assim, uma
25 quantidade muito maior de celulose sendo dissolvida e hidrolisada por uma determinada quantidade de ácido sulfúrico pode ser obtida. Isto é, a razão de celulose para ácido sulfúrico tende a ser máxima.

A seguinte descrição da presente invenção será apresentada em combinação com diversas modalidades preferidas. Não há a intenção de esgotar ou limitar a invenção para a modalidade precisa descrita, e obviamente
5 muitas modificações e variações são possíveis a luz dos ensinamentos acima. Tais modificações e variações podem ser aparentes para um técnico no assunto e tem o propósito de serem incluídas no escopo da invenção conforme definida pelas reivindicações que a acompanham.

10 DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES ILUSTRADAS

[Modalidade 1]

O algodão é o material de celulose de planta mais puro na natureza e é unicelular, a saber, material de celulose de planta de fibra única, que não contém
15 hemicelulose, sendo dessa forma o material padrão para testes.

15,9 gramas a 98% em peso de ácido sulfúrico são preparados de modo a hidrolisar 9,4 gramas de algodão (teor de água: 10%). Primeiramente, 30% das 15,9 gramas acima
20 mencionadas a 98% em peso de ácido sulfúrico, a saber, 4,8 gramas a 98% em peso de ácido sulfúrico, são adicionados a 1,1 gramas de água para preparar uma solução de ácido sulfúrico a 80% em peso como hidrolisado inicial. Em seguida, o hidrolisado inicial é resfriado até a
25 temperatura ambiente. Cerca de 1 grama do algodão acima mencionado é acrescentada ao hidrolisado inicial, misturado e dissolvido em temperatura ambiente de modo a obter um hidrolisado azul celeste no qual a concentração do ácido sulfúrico se torna cerca de 68% em peso. Ao hidrolisado

azul celeste são adicionados cerca de 1 grama a 98% em peso de ácido sulfúrico e misturado de modo uniforme, para que a concentração de ácido sulfúrico seja aumentada para cerca de 72% em peso. Em seguida, cerca de 1 grama do algodão
5 acima mencionado é novamente adicionada e dissolvida. Tal procedimento de acrescentar 98% em peso de ácido sulfúrico é repetido até que todas as 15,9 gramas do ácido sulfúrico a 98 em peso e 9,4 gramas de algodão tenham sido adicionadas. Em seguida, o hidrolisado é incubado a uma
10 temperatura de 48-50°C em um banho de água por 8 minutos, para obter 26,4 gramas de um hidrolisado base bege com uma concentração ácida de 60% em peso e uma concentração de oligossacarídeo solúvel em água de 32% em peso. A razão da celulose para o ácido sulfúrico da presente modalidade é
15 0,54 enquanto que a razão da celulose para o ácido sulfúrico da tecnologia usual é menor do que 0,14. Assim, no método de hidrólise de ácido sulfúrico de celulose da presente invenção, a quantidade de ácido sulfúrico necessária por unidade de peso de celulose é reduzida
20 significativamente e, por sua vez, o custo da recuperação ácida é reduzido.

[Modalidade 2]

A presente modalidade utiliza *Bolboschoenus planiculmis* como materiais de celulose de plantas, a qual
25 foi pré-tratada para remover a hemicelulose e parte da lignina, e substancialmente, sob a forma de fibra única.

16,5 gramas de ácido sulfúrico a 98% em peso são preparados de modo a hidrolisar 10,6 gramas de *Bolboschoenus planiculmis* (teor de água: 13%).

Primeiramente, 19% das acima mencionadas 16,5 gramas a 98% em peso de ácido sulfúrico, a saber 3,1 gramas a 98% em peso de ácido sulfúrico são adicionados a 1,1 gramas de água para preparar uma solução de ácido sulfúrico a 72% em peso servindo como hidrolisado inicial. Em seguida, o hidrolisado inicial é resfriado até a temperatura ambiente. Cerca de 1 grama do acima mencionado *Bolboschoenus planiculmis* é adicionado ao hidrolisado inicial, misturado e dissolvido em temperatura ambiente de modo a obter um hidrolisado castanho-avermelhado. Ao hidrolisado castanho-avermelhado são adicionados 1 grama de ácido sulfúrico a 98% em peso e misturado de modo uniforme. Em seguida, cerca de 1 grama do acima mencionado *Bolboschoenus planiculmis* é novamente adicionado e dissolvido. Tal procedimento de adição de ácido sulfúrico a 98% em peso e *Bolboschoenus planiculmis* é repetido até que todas as 16,5 gramas de ácido sulfúrico métrico a 98% em peso e 10,6 gramas de *Bolboschoenus planiculmis* tenham sido acrescentadas. Então, o hidrolisado é incubado a uma temperatura de 48-50°C em um banho de água por 8 minutos, para obter um hidrolisado base castanho-avermelhado contendo oligossacarídeo solúvel em água.

[Modalidade 3]

13,8 gramas de água são adicionadas a 26,4 gramas de hidrolisado base da modalidade 1, para obter uma concentração do ácido sulfúrico a cerca de 40% em peso. Em seguida, a solução resultante é incubada a uma temperatura de 75°C em um banho de água por 75 minutos obtendo dessa forma 40,2 gramas de um pós-hidrolisado castanho-

avermelhado. O pós-hidrolisado é medido para conter 8,2 gramas de açúcares redutores, que é 9,4% dos rendimentos em tese. É indicado que o oligossacarídeo do hidrolisado base obtido pela modalidade 1 seja um oligossacarídeo solúvel
5 que é facilmente hidrolisado para monossacarídeo em um ácido diluído.

A partir das modalidades cima, pode ser observado que, no método presente de produção de hidrolisado base pela hidrólise de ácido sulfúrico concentrado com materiais
10 de celulose de plantas, o teor de água do hidrolisado obtido é grandemente reduzido devido a adição passo a passo do ácido. A razão da celulose para o ácido sulfúrico é dessa forma maior, o que resulta em uma redução da quantidade de ácido necessário, e conseqüentemente, uma
15 significativa redução no custo da recuperação ácida.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparo de hidrolisado base pela hidrólise de materiais de celulose de plantas com ácido sulfúrico concentrado **caracterizado** por compreender as etapas de:

- (1) dissolver parte dos materiais de celulose de planta através da solução de ácido sulfúrico com uma concentração de 72-80% em peso; formando dessa forma um primeiro hidrolisado;
- (2) adicionar ácido sulfúrico concentrado com uma concentração maior do que 80% em peso em um primeiro hidrolisado quando o ácido sulfúrico no primeiro hidrolisado não consegue mais dissolver os materiais de celulose de planta, e em seguida adicionar outra parte dos materiais de celulose de plantas, formando dessa maneira um segundo hidrolisado; e
- (3) repetir a etapa (2) quando o ácido sulfúrico no segundo hidrolisado não consegue mais dissolver os materiais de celulose de plantas, até que todos os materiais de celulose de plantas estejam completamente hidrolisados, obtendo dessa forma um hidrolisado base;
em que a quantidade de ácido sulfúrico concentrado adicionado nas etapas (2) e (3) é tal que a concentração de ácido sulfúrico no hidrolisado é menor do que 80% em peso para prevenir os açúcares de carbonização;

em que a quantidade de ácido sulfúrico adicionada na última vez na etapa (3) é tal que a concentração de ácido sulfúrico no hidrolisado não é menor do que 60% em peso.

5 2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a concentração de ácido sulfúrico concentrado nas etapas (2) e (3) é preferivelmente 90-98% em peso.

 3. Método, de acordo com a reivindicação 1,
10 **caracterizado** pelo fato de que a hidrólise principal é efetuada a uma temperatura entre a temperatura ambiente e 80°C.

 4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que quando o método é executado
15 a uma temperatura abaixo de 45°C, o hidrolisado base é incubado a uma temperatura entre 45-55°C por 5-20 minutos após todos os materiais de celulose de plantas e ácido sulfúrico terem sido adicionados.

 5. Método, de acordo com a reivindicação 1,
20 **caracterizado** pelo fato de que os materiais de celulose de plantas são quaisquer materiais contendo celulose.

 6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que os materiais de celulose de plantas são materiais de celulose de plantas pré-tratados
25 para remover a hemicelulose.

 7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que os materiais de celulose de plantas são materiais de celulose de plantas pré-tratados

para remover a hemicelulose e lignina parcial e na forma de uma fibra única.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o teor de água dos materiais
5 de celulose de plantas está entre 10-15% em peso.