

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902033640A1

Publication Date

20130920

Applicant

NOVAMONT S.P.A.

Title

PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI COMPOSTI ORGANICI A PARTIRE DA
SPECIE VEGETALI

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo :

"PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI COMPOSTI ORGANICI A PARTIRE DA SPECIE VEGETALI"

A nome: NOVAMONT S.p.A., nazionalità italiana, con sede in Via G. Fauser 8, 28100 Novara (NO)

La presente invenzione riguarda un processo che, attraverso l'utilizzo di particolari specie vegetali oleaginose come materia prima, permette di ottenere una molteplicità di composti organici utilizzabili come intermedi chimici.

Tale processo consente di estrarre, separare e recuperare saccaridi fermentabili da dette specie vegetali. Per mezzo di tale processo si ottengono infatti, a partire dalla biomassa lignocellulosica residua dopo l'allontanamento dei semi, zuccheri C5-C6 a basso contenuto di lignina i quali risultano particolarmente adatti a processi di fermentazione.

La biomassa lignocellulosica, ricca in carboidrati polimerici composti da zuccheri C5-C6 (emicellulosa e cellulosa), è una importante fonte rinnovabile di saccaridi fermentabili. Tuttavia, a causa della sua complessa struttura, per favorire l'idrolisi enzimatica dei carboidrati in zuccheri semplici si rende necessario rompere i legami chimici tra i suoi componenti strutturali (cellulosa, emicellulosa e lignina). Vengono quindi comunemente impiegati pretrattamenti diretti a distruggere la struttura esterna formata da lignina ed emicellulosa, oltre a ridurre la cristallinità ed il grado di polimerizzazione della cellulosa stessa, e consentire l'accesso alla cellulosa da parte degli enzimi idrolitici.

Tali pretrattamenti possono essere di natura fisica, chimica e/o biologica. Il tipo di pretrattamento impiegato, insieme alla natura del substrato, influisce sull'efficienza della successiva idrolisi enzimatica. Generalmente si tratta di trattamenti costosi, complessi e severi, che possono determinare la degradazione di lignine ed emicellulosa e la conseguente formazione di sottoprodotti tossici, i quali possono inibire le successive fasi di fermentazione.

Per migliorare lo sfruttamento della biomassa lignocellulosica occorre pertanto sviluppare un pretrattamento che, in base al tipo di biomassa impiegata, preservi l'emicellulosa, ricca in zuccheri fermentabili, permetta la valorizzazione dei



NO 2012 A 000002 1

20 MAR. 2012

sottoprodotti e limiti la formazione di inibitori, a fronte di ridotti costi e consumi energetici.

Il pretrattamento alcalino è un pretrattamento chimico che consente di allontanare la lignina comportando una ridotta degradazione degli zuccheri. Un esempio di pretrattamento alcalino è descritto nella domanda di brevetto WO 2011/014894 (Annikki GmbH), in cui un materiale lignocellulosico quale la paglia di grano viene sottoposto ad un trattamento di 24 ore con soluzione acquosa a pH fortemente basico (11-14). Tale processo richiede la presenza di un solvente organico per limitare la solubilizzazione di emicellulosa e presenta lo svantaggio di richiedere tempi lunghi e alte concentrazioni di basi, le quali vengono allontanate in forma di sali.

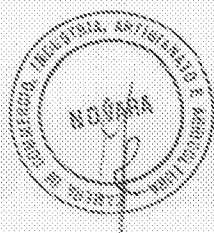
Il pretrattamento alcalino è stato anche abbinato a sistemi fisici di tipo meccanico o termico, ad esempio a trattamenti di estrusione, ma con notevoli difficoltà legate alla scarsa plasticità e scorrevolezza della biomassa. Tali trattamenti richiedono comunque per una buona efficacia temperature elevate (superiori a 120°C), elevate concentrazioni di basi (e.g. 7-8% in peso di NaOH rispetto alla biomassa) e l'impiego di agenti gelanti per modificare il comportamento reologico della biomassa.

Con il processo secondo l'invenzione, utilizzando la biomassa lignocellulosica aerea derivata dalla coltivazione di piante erbacee oleaginose, è possibile ottenere zuccheri C5-C6 con elevata resa di saccarificazione attraverso un pretrattamento alcalino quale l'estrazione con soluzioni acquose a pH basico, a bassa temperatura e senza necessità di aggiungere additivi che modifichino il comportamento reologico della biomassa.

Il pretrattamento della biomassa nel processo secondo l'invenzione consente infatti di allontanare efficacemente lignina, acetati, estraibili e ceneri in condizioni di temperatura inferiori rispetto ai tipi di pretrattamento noti, garantendo un elevato recupero di emicellulosa e cellulosa ed evitando la formazione di prodotti di degradazione ad effetto inibitore quali furfurale, HMF e suoi derivati. Inoltre, rispetto al pretrattamento sopra descritto, richiede tempi brevi e comporta un inferiore consumo di basi e di liquidi.

La presente invenzione si riferisce ad un processo per la produzione di zuccheri fermentabili C5-C6 a partire da piante erbacee oleaginose, detto processo comprendendo le fasi di:

- a) separare meccanicamente il seme dalla biomassa lignocellulosica aerea,



NO 2012 A 000002

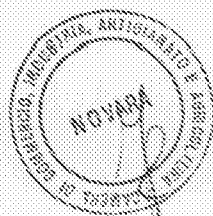
20 MAR. 2012

2

- b) porre in contatto almeno una parte della biomassa lignocellulosica aerea con una soluzione acquosa basica per un tempo compreso tra 1 minuto e 72 h e ad una temperatura compresa tra 25 e 95 °C, ottenendo una pasta contenente almeno il 15% in peso di detta biomassa lignocellulosica;
- c) alimentare detta pasta ad un dispositivo atto a separare, tramite compressione, una frazione solida, contenente essenzialmente emicellulosa e cellulosa e con contenuto di lignina inferiore o uguale all'8% rispetto al peso secco della frazione solida, ed una frazione liquida contenente lignina ed estraibili e con un contenuto di emicellulosa inferiore o uguale al 10%, preferibilmente inferiore o uguale al 5%, in peso rispetto al contenuto di emicellulosa della biomassa lignocellulosica ,
- d) sottoporre detta frazione solida ricca di emicellulosa e cellulosa a trattamento di idrolisi enzimatica e/o chimica e/o fisica.

In particolare, la presente invenzione si riferisce ad un processo per la produzione di zuccheri fermentabili C5-C6 a partire da piante erbacee oleaginose aventi un contenuto di semi oleaginosi almeno pari al 5% ed un basso contenuto di lignina rispetto al peso secco della biomassa lignocellulosica aerea (detto contenuto di lignina essendo uguale o inferiore al 20% in peso), detto processo comprendendo le fasi di:

- a) separare meccanicamente il seme dalla biomassa lignocellulosica aerea;
- b) porre in contatto almeno una parte della biomassa lignocellulosica aerea con una soluzione acquosa basica per un tempo compreso tra 1 minuto e 72h e ad una temperatura compresa tra 25 e 95 °C, ottenendo una pasta contenente almeno il 15% in peso di detta biomassa lignocellulosica;
- c) alimentare detta pasta ad un dispositivo atto a separare, tramite compressione, una frazione solida, contenente essenzialmente emicellulosa e cellulosa e con contenuto di lignina inferiore o uguale all'8% rispetto al peso secco della frazione solida, ed una frazione liquida contenente lignina ed estraibili e con un contenuto di emicellulosa inferiore o uguale al 10%, preferibilmente inferiore o uguale al 5 % in peso rispetto al contenuto di emicellulosa della biomassa lignocellulosica;
- d) sottoporre detta frazione solida ricca di emicellulosa e cellulosa a trattamento di idrolisi enzimatica e/o chimica e/o fisica.



NO 2012 A 000002
20 MAR. 2012

Gli zuccheri C5-C6 a ridotto contenuto in lignina ed inibitori ottenuti nella fase (d) risultano particolarmente adatti a processi di fermentazione e richiedono operazioni semplificate di separazione e purificazione dei prodotti dopo fermentazione.

Con il termine "biomassa lignocellulosica aerea" (B.L.A.) si intende la frazione epigea della pianta ottenibile in seguito alla raccolta, comprendente lo stelo o stocco con relative ramificazioni, foglie e la parte del capolino rimanente dopo l'allontanamento del seme.

Con il termine "pasta" si intende l'insieme costituito dalla soluzione acquosa basica e dalla biomassa lignocellulosica aerea, in grado di fluire agevolmente ed essere alimentato al dispositivo della fase c).

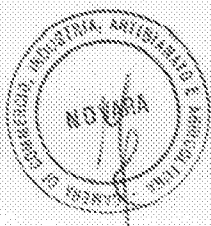
Le specie vegetali utilizzate come materia prima per la presente invenzione sono coltivate per la produzione di semi oleaginosi e di biomassa lignocellulosica e sono preferibilmente caratterizzate da un basso contenuto in lignina. In particolare l'invenzione si riferisce preferibilmente a colture di specie vegetali in cui i semi rappresentino almeno il 5% rispetto al peso secco della biomassa e più preferibilmente almeno il 10% dell'intera coltura, ed in cui la lignina rappresenti non più del 20% in peso della biomassa, più preferibilmente non più del 18% e ancor più preferibilmente non più del 15%.

Più preferibilmente si impiegano come materia prima specie vegetali in cui i semi rappresentino almeno il 10% ed in cui una frazione della pianta, non inferiore al 40% rispetto a tutte le altre componenti della B.L.A. escluso il seme, abbia un contenuto di lignina uguale o inferiore al 15% in peso.

Il contenuto di lignina della B.L.A. viene determinato sommando la quantità di lignina insolubile in acido secondo il metodo Tappi T222 e la quantità di lignina solubile in acido, determinata a sua volta spettrofotometricamente misurando l'assorbimento di radiazioni ultraviolette alla lunghezza d'onda di 205nm.

Sono da preferirsi le specie vegetali che permettono lo sfruttamento di aree aride con clima poco favorevole.

Secondo un aspetto dell'invenzione sono preferite le specie vegetali oleaginose da cui si ricava un olio ad elevato contenuto di acidi grassi insaturi. Particolarmente adatte sono le specie il cui olio ha un elevato contenuto di acido oleico, preferibilmente superiore al 60%, più preferibilmente superiore al 65%, ancor più preferibilmente superiore al 70%.



NO 2012 A 000002
20 MAR 2012

Particolarmente vantaggiose sono le specie da cui si ricava un olio a contenuto di acido oleico superiore all'80%.

In una forma di realizzazione preferita dell'invenzione, la materia prima appartiene alla famiglia delle Asteracee, in particolare alla tribù delle Cardueae, preferibilmente alle specie *Cynara cardunculus* o *Silybum marianum*. Ancora più preferibilmente viene impiegata una varietà di *Cynara cardunculus* ad alto contenuto in acido oleico.

Il processo secondo l'invenzione verrà ora descritto con maggior dettaglio.

La Figura 1 rappresenta un diagramma di flusso del processo secondo l'invenzione.

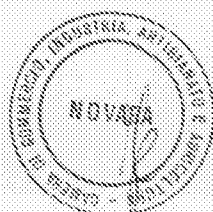
Vantaggiosamente al momento della raccolta avviene la separazione del seme dalla biomassa lignocellulosica aerea (fase (a) del processo).

Secondo un aspetto preferito della presente invenzione, il seme viene sottoposto a lavorazione per l'estrazione dell'olio, che può essere impiegato (direttamente o previo trattamento di idrogenazione selettiva ai fini di massimizzare il contenuto di acidi grassi monoinsaturi) per la produzione di biocarburanti e per la produzione di intermedi chimici come acidi carbossilici e loro derivati. Il residuo solido della spremitura (cake) può essere impiegato nella produzione di alimenti zootecnici. La parte cellulosica del cake può essere anch'essa trattata per ottenere zuccheri.

Nel caso in cui il seme venga sottoposto a lavorazione per l'estrazione dell'olio, questa viene vantaggiosamente effettuata meccanicamente o con solventi chimici (e.g. esano, benzene, toluene), eventualmente in presenza di enzimi, e può essere seguita da successiva raffinazione mediante trattamenti fisici, chimici o enzimatici.

Secondo una forma preferita di realizzazione dell'invenzione in cui si impiegano come materia prima colture oleaginose ad alto contenuto in acido oleico, l'olio ottenuto viene sottoposto a trattamenti chimici e/o fermentativi per ricavarne derivati comprendenti acidi carbossilici monofunzionali o difunzionali. Preferibilmente l'olio viene sottoposto a processi di scissione ossidativa continui o discontinui come descritti nelle domande di brevetto WO 2008/138892 e WO 2011/080296. Una alternativa consiste nel sottoporre l'olio o un suo derivato (acido o metilestere) a processi di omega-ossidazione per via fermentativa, eventualmente seguita da reazioni di idrogenazione.

In entrambi i casi i derivati difunzionali ottenuti sono impiegabili come monomeri per la sintesi di polimeri.



NO 2012 A 000002,
20 MAR 2012

Per quanto riguarda la biomassa lignocellulosica aerea residua dopo separazione del seme dalla pianta, almeno una parte di essa viene sottoposta, nelle fasi (b) e (c) del processo secondo l'invenzione, ad un blando trattamento chimico-fisico allo scopo di allontanare lignina, estraibili, ceneri, e in limitata quantità l'emicellulosa ed evitare la formazione di prodotti di degradazione quali ad esempio furfurale, HMF e suoi derivati (come acido formico e levulinico) e acetati che inibiscono la successiva saccarificazione.

Vantaggiosamente la biomassa impiegata è friabile e facilmente riducibile in pezzatura fine, in grado di formare paste poco viscosi anche se ad alto contenuto di solidi. Sotto questa definizione vanno considerate anche polveri umide scorrevoli in presenza di liquidi inferiori al 70%.

La biomassa può essere impiegata come tale dopo la raccolta e separazione dal seme o essere sottoposta a trattamenti preparatori atti ad eliminare eventuali componenti indesiderabili, ridurre le dimensioni ed aumentare la superficie disponibile della biomassa.

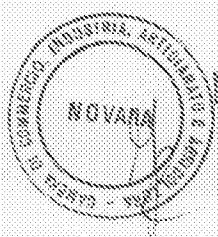
Preferibilmente la biomassa viene ridotta ad una dimensione inferiore a 1 cm, preferibilmente inferiore ad 0,5 cm ed più preferibilmente inferiore a 2 mm, ad esempio tramite macinazione.

La biomassa viene quindi posta in contatto con una soluzione acquosa basica ad una temperatura compresa tra 25 e 95 °C (fase b), e successivamente sottoposta a spremitura nella fase (c) del processo.

Nel processo secondo l'invenzione, le fasi (b) e (c) costituiscono il cosiddetto "pretrattamento".

Ai sensi della presente domanda il termine "spremitura" identifica la fase (c) del processo, al termine della quale si ottengono una fase solida ed una fase liquida. Di conseguenza viene indicato come "spremitore" il dispositivo atto a separare, tramite compressione, detta frazione solida e detta frazione liquida.

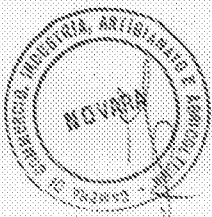
Il pH basico della soluzione acquosa può essere ottenuto attraverso l'aggiunta di basi come NaOH, LiOH, KOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, carbonati alcalini (e.g. Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , K_2CO_3) e loro miscele. L'impiego di NaOH e K_2CO_3 è preferito.



NO 2012 A 000002
20 MAR. 2012

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la produzione di zuccheri fermentabili C5-C6 a partire da piante erbacee oleaginose comprendente le fasi di:
 - a) separare meccanicamente il seme dalla biomassa lignocellulosica aerea,
 - b) porre in contatto almeno una parte della biomassa lignocellulosica aerea con una soluzione acquosa basica per un tempo compreso tra 1 minuto e 72h e ad una temperatura compresa tra 25 e 95 °C, ottenendo una pasta contenente almeno il 15% in peso di detta biomassa lignocellulosica;
 - c) alimentare detta pasta ad un dispositivo atto a separare, tramite compressione, una frazione solida, contenente essenzialmente emicellulosa e cellulosa e con contenuto di lignina inferiore o uguale all'8% rispetto al peso secco della frazione solida, ed una frazione liquida contenente lignina ed estraibili e con un contenuto di emicellulosa inferiore o uguale al 10% in peso rispetto al contenuto di emicellulosa della biomassa lignocellulosica,
 - d) sottoporre detta frazione solida ricca di emicellulosa e cellulosa a trattamento di idrolisi enzimatica.
2. Processo per la produzione di zuccheri fermentabili C5-C6 a partire da piante erbacee oleaginose aventi un contenuto di semi oleaginosi almeno pari al 5% ed un basso contenuto di lignina rispetto al peso secco della biomassa lignocellulosica aerea (detto contenuto di lignina essendo uguale o inferiore al 20% in peso), detto processo comprendendo le fasi di:
 - a) separare meccanicamente il seme dalla biomassa lignocellulosica aerea,
 - b) porre in contatto almeno una parte della biomassa lignocellulosica aerea con una soluzione acquosa basica per un tempo compreso tra 1 minuto e 72h e ad una temperatura compresa tra 25 e 95 °C, ottenendo una pasta contenente almeno il 15% in peso di detta biomassa lignocellulosica;
 - c) alimentare detta pasta ad un dispositivo atto a separare, tramite compressione, una frazione solida, contenente essenzialmente emicellulosa e cellulosa e con contenuto di lignina inferiore o uguale all'8% rispetto al peso secco della frazione solida, ed una frazione liquida contenente lignina ed estraibili e con un

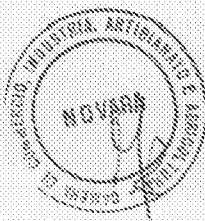


NO 2012 A 000002 15
20 MAR 2012

A handwritten signature in dark ink, consisting of stylized, overlapping loops and strokes.

- contenuto di emicellulosa inferiore o uguale al 10% in peso rispetto al contenuto di emicellulosa della biomassa lignocellulosica;
- d) sottoporre detta frazione solida ricca di emicellulosa e cellulosa a trattamento di idrolisi enzimatica.
3. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti in cui prima della fase (d) la frazione solida e almeno una parte della frazione liquida ottenute nella fase (c) vengono alimentate una o più volte ad un dispositivo atto a separare, tramite compressione, una frazione solida ed una frazione liquida .
 4. Processo secondo la rivendicazione 3 in cui oltre alla frazione liquida e alla frazione solida vengono alimentate acqua o una soluzione acquosa basica.
 5. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti in cui il pH di detta soluzione acquosa basica sia ottenuto per aggiunta di una base selezionata tra NaOH, LiOH, KOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, carbonati alcalini e loro miscele.
 6. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti in cui parte della soluzione acquosa basica della rivendicazione 1 viene alimentata insieme alla pasta durante la fase (c).
 7. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti in cui durante la fase (c) la temperatura è mantenuta al di sotto dei 100°C.
 8. Processo secondo la rivendicazione 7 in cui la temperatura durante la fase (c) è mantenuta ad un valore compreso tra 25°C e 95°C.
 9. Processo secondo ciascuna delle rivendicazioni precedenti in cui le piante erbacee oleaginose appartengono alla specie *Cynara cardunculus* o *Silybum marianum*.
 10. Processo per separare componente cellulosica ed emicellulosica dalle lignine e dagli altri estraibili comprendente:
 - a) impregnare la biomasse lignocellulosica con una soluzione acquosa basica;
 - b) trattare detta biomassa lignocellulosica impregnata usando uno spremitore per semi oleaginosi;in un intervallo di temperatura tra 25 e 100°C .

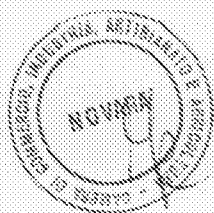
Novara, 20 Marzo 2012



NO 2012 A 000002
20 MAR 2012

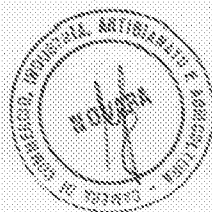
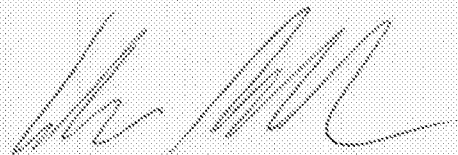
CLAIMS

1. Process for the production of C5-C6 fermentable sugars from herbaceous oil-seed plants comprising the steps of:
 - a) mechanically separate seeds from aerial lignocellulosic biomass,
 - b) contacting at least a part of the aerial lignocellulosic biomass with a basic aqueous solution, for a time comprised between 1 minute and 72 hours and at a temperature comprised between 25 and 95°C, obtaining a pulp containing at least 15% by weight of said lignocellulosic biomass;
 - c) feeding said pulp to a device suitable to separate, by compression, a solid fraction, essentially containing hemicellulose and cellulose and having a lignin content less than or equal to 8% of the dry weight of the solid fraction, and a liquid fraction containing lignin and extractables and with a hemicellulose content less than or equal to 10% by weight with respect to the hemicellulose content of the lignocellulosic biomass;
 - d) subjecting said hemicellulose and cellulose rich solid fraction to an enzymatic hydrolysis treatment.
2. Process for the production of C5-C6 fermentable sugars from herbaceous, oil-seed plants having a content of oil seeds at least equal to 5% and a low lignin content compared to the dry weight of the aerial lignocellulosic biomass (said lignin content being equal to or less than 20% by weight), said process comprising the steps of:
 - a) mechanically separate the seed from aerial lignocellulosic biomass,
 - b) contacting at least a part of the aerial lignocellulosic biomass with a basic aqueous solution, for a time comprised between 1 minute and 72 hours and at a temperature comprised between 25 and 95°C, to obtain a pulp containing at least 15% by weight of said lignocellulosic biomass;
 - c) feeding said pulp to a device suitable to separate, by compression, a solid fraction, essentially containing hemicellulose and cellulose and having a lignin content less than or equal to 8% of the dry weight of the solid fraction, and a liquid fraction containing lignin and extractables and with a hemicellulose content less than or equal to 10% by weight with respect to the hemicellulose content of the lignocellulosic biomass;



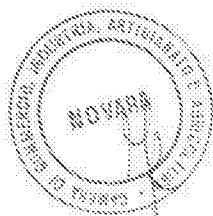
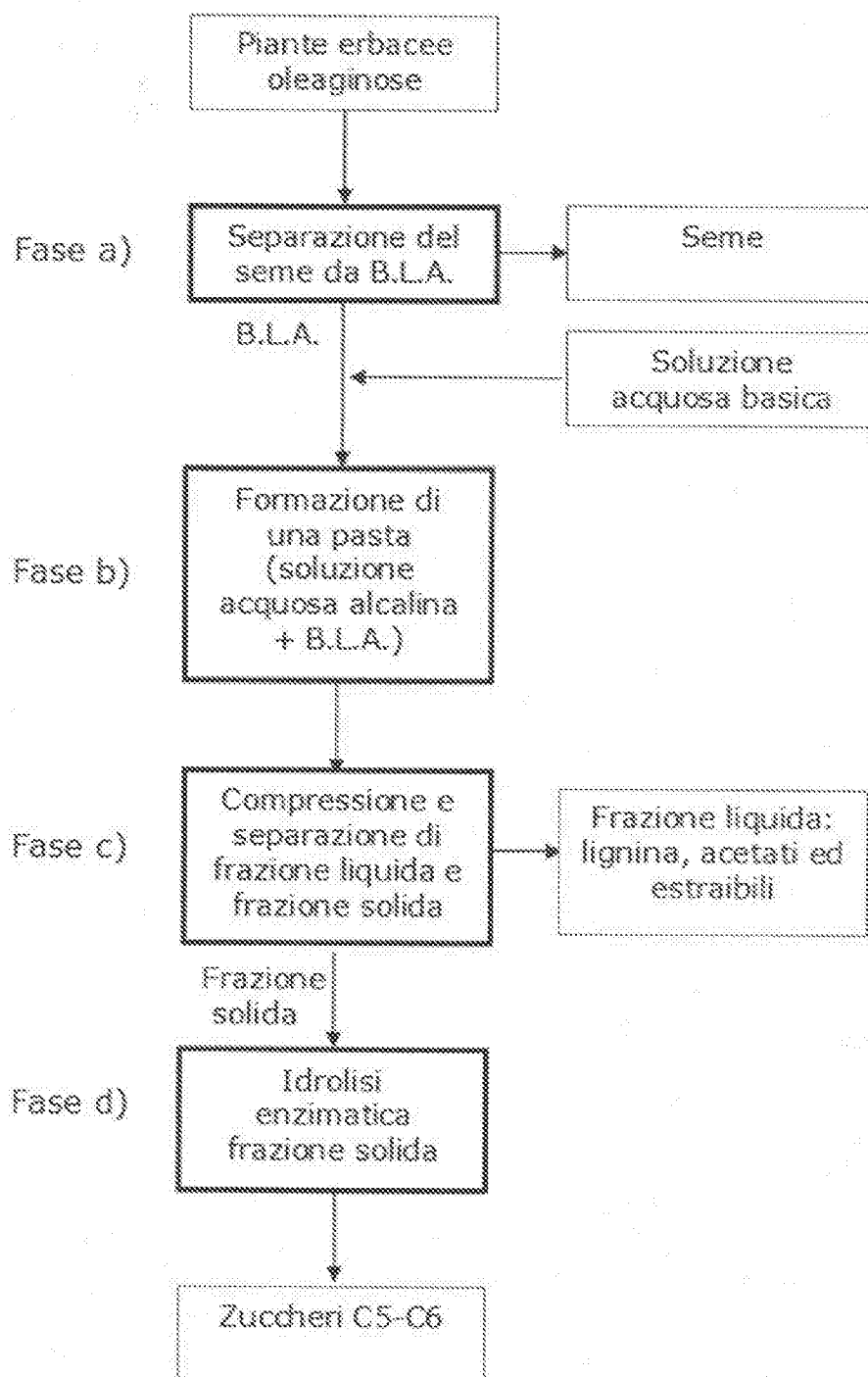
NO 2012 A 000002
20 MAR. 2012

- d) subjecting said hemicellulose and cellulose rich solid fraction to an enzymatic hydrolysis treatment.
3. Process according to any of the preceding claims wherein, before the step (d), the solid fraction and at least a part of the liquid fraction obtained in step c) are fed one or more times to a device suitable to separate, by compression, a solid fraction and a liquid fraction.
 4. Process according to claim 3 wherein water, or a basic aqueous solution, are fed in addition to the liquid fraction and the solid fraction.
 5. Process according to any of the preceding claims wherein the pH of said basic aqueous solution is obtained by addition of a base selected from NaOH, LiOH, KOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, alkali carbonates and mixtures thereof.
 6. Process according to any of the preceding claims wherein a part of the basic aqueous solution of claim 1 is fed together with the pulp during step c).
 7. Process according to any of the preceding claims wherein during step c) the temperature is maintained below 100°C.
 8. Process according to claim 7 wherein the temperature during step c) is maintained between 25°C and 95°C.
 9. Process according to any of the preceding claims wherein the herbaceous oil-seed plants belong to the species *Cynara cardunculus* or *Silybum marianum*.
 10. Process for separating cellulose and hemicellulose from lignin and other extractables comprising:
 - a) impregnating a lignocellulosic biomass with a basic aqueous solution and
 - b) treating said impregnated lignocellulosic biomass using a oilseed crusher at a temperature range between 25 and 100 °C.



NO. 2012 A 000002 2
20 MAR. 2012

Figura 1



NO 2012 A 000002

20 MAR 2012