

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102010901876393A1

Publication Date

20120329

Applicant

CHEMTEX ITALIA S.R.L. ORA CHEMTEX ITALIA S.P.A.

Title

PROCEDIMENTO MIGLIORATO PER RECUPERARE ZUCCHERI DA UN
FLUSSO DI PRETRATTAMENTO DI BIOMASSA LIGNOCELLULOSICA

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Procedimento migliorato per recuperare zuccheri da un flusso di pretrattamento di biomassa lignocellulosica"

di: CHEMTEX ITALIA SRL, nazionalità italiana, Località Ribrocca snc, 15057 TORTONA (AL)

Inventori designati: Piero Ottonello, Simone Ferrero, Paolo Torre, Francesco Cherchi, Danilo Defaveri

Depositata il: 29 settembre 2010

* * *

DESCRIZIONE

Antecedenti

Nel campo delle biomasse la conversione di biomassa lignocellulosica in etanolo è una pratica comune. Se la biomassa è una biomassa contenente polisaccaridi ed è lignocellulosica, si usa spesso un pretrattamento o ammollo per assicurare che la struttura del contenuto lignocellulosico sia resa più accessibile agli enzimi, e nello stesso tempo le concentrazioni di sottoprodotti inibitori dannosi, quali acido acetico, furfurale e idrossimetilfurfurale, sono sostanzialmente alte e presentano problemi nei trattamenti ulteriori.

In termini generali, quanto più severo è il trattamento, tanto più accessibili sono i contenuti

cellulosici del materiale. La severità dell'esplosione in vapore è nota nella letteratura come R_o , ed è una funzione di tempo e temperatura espressa come

$$R_o = t * e^{[(T-100)/14,75]}$$

con la temperatura, T , espressa in gradi Celsius e il tempo, t , espresso in unità comuni. La formula è anche espressa come $\ln(R_o)$, ovvero

$$\ln(R_o) = \ln(t) + [(T-100)/14,75].$$

Si considera generalmente che un alto valore di R_o è associato con un alto numero di sottoprodotti non voluti che inibiscono l'idrolisi e la fermentazione della biomassa, quali il furfurale.

Vi è pertanto la necessità di avere un procedimento severo con un alto R_o globale, che nello stesso tempo produce un prodotto con un basso tenore di furfurale ed alte rese di zuccheri.

Compendio

E' descritto in questa descrizione un procedimento per l'ammollo di biomassa lignocellulosica, comprendente le fasi di: A) introdurre una carica di biomassa lignocellulosica in una prima zona di ammollo, B) ammolare la carica di biomassa lignocellulosica alla presenza di un liquido o vapore del liquido per un primo periodo di tempo ed ad

una prima temperatura correlati ad una prima severità delle condizioni di ammollo creando un primo liquido comprendente almeno un composto scelto dal gruppo consistente di acido acetico, glucosio, xilosio e loro oligomeri solubili, C) separare almeno una porzione del primo liquido comprendente l'almeno un composto scelto dal gruppo consistente di acido acetico, glucosio, xilosio e loro oligomeri solubili dalla biomassa del primo ammollo, D) introdurre la biomassa della prima zona di ammollo in una seconda zona di ammollo alla presenza di un liquido per un secondo periodo di tempo ed ad una seconda temperatura correlati ad una seconda severità delle condizioni di ammollo creando un secondo liquido comprendente almeno un composto scelto dal gruppo consistente di acido acetico, glucosio, xilosio e loro oligomeri solubili, ove la seconda severità è maggiore della prima severità, E) separare almeno una porzione del secondo liquido comprendente l'almeno un composto scelto dal gruppo consistente di acido acetico, glucosio, xilosio e loro oligomeri solubili dalla biomassa del secondo ammollo.

E' ulteriormente descritto avere una terza fase di ammollo e lavaggio introducendo la biomas-

sa proveniente dalla seconda zona di ammollo in una terza zona di ammollo alla presenza di un liquido per un terzo periodo di tempo e ad un terzo intervallo di temperatura correlati ad una terza severità delle condizioni di ammollo creando un terzo liquido comprendente almeno un composto scelto dal gruppo consistente di acido acetico, glucosio, xilosio e loro oligomeri solubili, ove la terza severità è maggiore della seconda severità, separando almeno una porzione del terzo liquido comprendente almeno un composto scelto dal gruppo consistente di acido acetico, glucosio, xilosio e loro oligomeri solubili dalla biomassa del terzo ammollo.

E' ulteriormente descritto che l'ammollo ed il lavaggio possono essere condotti in una serie di recipienti, o nel medesimo recipiente o parte di impianto, e che le zone di ammollo possono essere situate l'una sull'altra o a fianco a fianco. E' anche descritto che il procedimento può essere continuo o discontinuo.

Breve descrizione delle figure

La figura 1 è una rappresentazione schematica di una prima forma di attuazione del procedimento;

la figura 2 è una rappresentazione schematica

di una seconda forma di attuazione del procedimento.

Descrizione dettagliata

E' qui descritta la scoperta che, quando il trattamento della biomassa, in particolare biomassa lignocellulosica, è condotto in una serie di fasi di ammollo/idrolisi, la severità complessiva risultante può essere molto alta, indicativa del lungo periodo di tempo in temperatura durante le varie fasi, ma la quantità di prodotto recuperato è sostanzialmente più alta di quanto ci si sarebbe atteso.

Questo concetto è dimostrato nel seguente esempio di attuazione, con la severità che è determinata dalla formula:

$$Ro = t * e^{[(T-100)/14,75]}$$

con la temperatura, T, espressa in gradi Celsius e il tempo, t, espresso in unità comuni, nella fattispecie in minuti.

La formula è anche espressa come $\ln(Ro)$, ovvero

$$\ln(Ro) = \ln(t) + [(T-100)/14,75].$$

Quando le fasi sono effettuate in serie, la severità complessiva è la somma dei singoli Ro per ciascuna fase di ammollo.

La procedura di ammollo in sé è nota nella tecnica, la quale consiste nel collocare la biomassa lignocellulosica avente un tenore di cellulosa di almeno 5% in peso della materia secca, e preferibilmente di almeno 10% in peso della materia secca della biomassa, in un reattore o zona di ammollo, ed introdurre un vapore, tipicamente vapore acqueo, e mantenere la biomassa ad una temperatura per un dato periodo di tempo. Il vapore acqueo è addizionato al reattore di ammollo con una portata esemplificativa da 0,5 kg di vapore/1 kg di carica di biomassa a 10 kg di vapore acqueo/1 kg di carica di biomassa, in dipendenza dalla severità scelta. Invece di addizionare vapore, si può addizionare acqua liquida e riscaldarla fino a quelle condizioni. La zona di ammollo mantiene la biomassa in presenza di vapore ed acqua per approssimativamente da 30 minuti a 3 ore o più, di nuovo in dipendenza dalla severità desiderata. La temperatura di ammollo può essere nell'intervallo da 100°C o 210°C o anche di più, ma con vantaggi decrescenti. Dopo l'ammollo, la miscela solido/liquido/vapore è scaricata in un reattore inclinato, tipicamente alla medesima pressione del reattore di ammollo. A questo punto, il liquido è

rimosso attraverso una vite di scarico ed alimentato nel reattore inclinato. La biomassa solida è portata nel reattore inclinato con il condensato raffreddato o anche con acqua addizionata che scorre in controcorrente rispetto al flusso di solidi e rimuovendo liquido libero con xilani e derivati di xilani dissolti.

Esempi comparativi EC-A e EC-C (vedi Tabella 2)

In EC-A, una biomassa lignocellulosica è stata ammollata alla temperatura indicata per il periodo di tempo indicato nella Tabella 1 (Condizioni di ammollo). La severità calcolata per questa fase era 20. Questa fase singola ha recuperato solo il 6,94% degli xilani presenti nel flusso di alimentazione. L'87,89% rimaneva nei solidi, ed il 5,17% andava perso, intendendo che era convertito in una serie di sottoprodotti indesiderati.

In EC-C, la medesima carica era ammollata nelle condizioni indicate nella Tabella 1, per una severità di 6802, decisamente più elevata delle condizioni di EC-A. In questa fase singola, il 65,05% degli xilani restava nei solidi, ed il 18,92% era recuperato nel liquido, ma il 16,03% degli xilani andava perso in sottoprodotti.

Tabella 1 - Condizioni di ammollo

ID	Temperatura (°C) T	tempo (min) t	Severità Ro $= t * e^{[(T-100)/14,75]}$
A, e EC-A	100	20	20
B,	140	30	452
C, e EC-C	180	30	6802

Tabella 2 - Esempi comparativi

ID	Severità Ro	Xilani nel flusso di so- lidi (% di xilani di carica nel flusso di so- lidi)	Xilani nel flusso di liquido (% di xilani di carica nel flusso di liquido)	Xilani per- si (% di xila- ni di cari- ca non nel flusso di liquido o di solidi)
EC-A	20	87,89	6,94	5,17
EC-C	6802	65,05	18,92	16,03

Nell'esempio di attuazione 2 (vedi Tabella 3), è stata condotta la fase EC-A, il liquido è stato rimosso, seguito dalla fase EC-C. Come si può vedere dai dati, la quantità di xilani recuperata nel flusso di liquido era leggermente inferiore a quanto ci si attendeva (la quantità recuperata

dall'addizione diretta di EC-A ed EC-C).

Sorprendentemente, la quantità di xilani persi come sottoprodotti era solo 11,68% in opposizione al 16,03% perso nella fase singola EC-C. Poiché i solidi dopo l'ammollo sono tipicamente fatti passare ad una esplosione in vapore ed ad una idrolisi enzimatica, gli xilani restati nei solidi sono disponibili per un ulteriore recupero.

L'esempio di attuazione 2 combinava le condizioni della fase di ammollo A ed il lavaggio, seguiti dalla fase di ammollo C.

Nell'esempio di attuazione 3, è stata aggiunta una fase avente una severità intermedia fra A e C, chiamata B. Così l'esempio di attuazione 3 consiste nella biomassa lignocellulosica ammollata nelle condizioni A, con il flusso di liquido rimosso. Il solido restante è poi trattato nelle condizioni B, con il liquido rimosso. Il solido restante è poi trattato nelle condizioni C ed il liquido è rimosso. Come si può vedere nella Tabella 3 (Esempi di attuazione), sono stati persi meno xilani rispetto alla fase singola C e il 36,97% degli xilani sono stati solubilizzati nel liquido, con il 47,91% che resta nel flusso di solidi.

Tabella 3 - Esempi di attuazione

ID	Severità Ro	Xilani nel flusso di solidi (% di xilani di carica nel flusso di solidi)	Xilani nel flusso di li- quido (% di xilani di carica nel flusso di li- quido)	Xilani persi (% di xilani di carica non nel flusso di liquido o di solidi)
EA-1 A+B	472	76,77	13,25	9,98
EA-2 A+C	6822	66,50	21,82	11,68
EA-3 A+B+C	7273	47,91	36,97	15,12

Queste prove dimostrano l'efficienza migliorata del condurre le fasi di ammollo e lavaggio con modalità sequenziale. Questo procedimento potrebbe essere condotto in una serie di recipienti di processo come illustrato in figura 1, ove la severità, per quanto concerne la temperatura o il tempo di trattamento, cresce progressivamente passando da un recipiente all'altro.

Facendo riferimento alla figura 1, le zone A, B e C sono orientate in serie. Esse sono mantenute alla loro rispettiva temperatura. Nel caso della

zona A, il vapore entrante nella zona di ammollo A è ad una temperatura T_1 ed una pressione P_1 , con la biomassa che è tenuta nella zona alla temperatura T_A e per un periodo di tempo t_A . La biomassa si muove attraverso una vite di scarico, A_d , fluendo in un reattore inclinato (A_i) con il liquido L_A che è rimosso.

La biomassa che è stata ammolata una volta, muove verso la successiva zona di ammollo, la zona B, che è caratterizzata in modo simile alla zona A. Nel caso della zona B, il vapore entrante nella zona di ammollo B è ad una temperatura T_2 ed una pressione P_2 , con la biomassa che è tenuta nella zona alla temperatura T_B e per un periodo di tempo t_B . La biomassa si muove attraverso una vite di scarico, B_d , fluendo in un reattore inclinato (B_i) con il liquido L_B che è rimosso.

La biomassa, ora ammolata e lavata per la seconda volta, è inviata ad una terza zona di ammollo, zona C, che è caratterizzata in modo simile alle zone A e B. Nel caso della zona C, il vapore entrante nella zona di ammollo C è ad una temperatura T_3 ed una pressione P_3 , con la biomassa che è tenuta nella zona alla temperatura T_C e per un periodo di tempo t_C . La biomassa si muove attraverso una

vite di scarico, C_d , fluendo in un reattore inclinato (C_i) con il liquido L_c che è rimosso.

La biomassa è poi portata in un compressore per prepararla per l'esplosione in vapore. L'ultima zona deve avere la sua severità più elevata della severità di almeno una delle zone precedenti del procedimento.

Il procedimento potrebbe anche essere condotto in un singolo reattore verticale comprendente varie zone, come quelle descritte in US-2008/0295981 (vedi figura 1 di US-2008/0295981).

L'adattamento della colonna verticale è immediatamente evidente una volta che il tecnico del settore comprende che lavaggi multipli a temperatura progressivamente crescente sono benefici. La figura 2 di questo documento illustra le operazioni unitarie di un tale dispositivo. La biomassa è alimentata alla sommità del recipiente passando nella zona A, dove la biomassa è trattata in condizioni dolci di temperatura alla presenza di vapore introdotto alla temperatura T_1 ed alla pressione P_1 e la biomassa è tenuta nella zona alla temperatura T_A per un dato un periodo di tempo t_A , avendo tipicamente una bassa severità. Il liquido L_A contenente xilano può essere separato dalla biomassa utiliz-

zando un vaglio di estrazione indicato dalle linee diagonali al di sotto della zona A o qualche altro dispositivo, e i solidi sono fatti passare nella zona successiva, la zona B.

Nella zona B la biomassa è trattata alla presenza di vapore introdotto alla temperatura T_2 ed alla pressione P_2 e la biomassa è tenuta nella zona alla temperatura T_B per un dato un periodo di tempo t_B , ed liquido L_B contenente xilano è separato dalla biomassa utilizzando un vaglio di estrazione indicato dalle linee diagonali al di sotto della zona B o qualche altro dispositivo, e i solidi sono fatti passare nella zona successiva, la zona C.

Nella zona C la biomassa è trattata alla presenza di vapore introdotto alla temperatura T_3 ed alla pressione P_3 e la biomassa è tenuta nella zona alla temperatura T_C per un dato periodo di tempo t_C , e liquido L_C contenente xilano può essere separato dalla biomassa utilizzando un vaglio di estrazione indicato dalle linee diagonali al di sotto della zona C o qualche altro dispositivo, e i solidi sono fatti passare nella zona successiva, o in questo caso nella zona di compressione in preparazione dell'esplosione in vapore.

E' preferito avere una severità che cresce con

ciascun ammollo.

Dopo che le fasi di lavaggio sono state completate, i flussi di liquido possono essere raccolti ed ulteriormente trattati. La biomassa solida è poi recuperata e tipicamente fatta passare in una fase di esplosione in vapore, che potrebbe essere allestita al fondo del reattore verticale.

Nella forma di attuazione sopra descritta, il flusso di materiale è diretto verso il basso. Tuttavia, il flusso potrebbe anche essere diretto verso l'alto con un diverso dispositivo di estrazione di liquido cosicché il liquido, tipicamente acqua, si muove in controcorrente rispetto al flusso della biomassa. Le zone possono essere configurate orizzontalmente l'una rispetto all'altra e la biomassa si muoverebbe così lateralmente.

Secondo una ulteriore forma di attuazione dell'invenzione, almeno una delle fasi di lavaggio ha una severità maggiore della o uguale alla severità di una precedente fase di lavaggio del procedimento.

Il procedimento può essere condotto come un procedimento continuo o discontinuo.

Dovrebbe essere evidente dagli esempi e dalle forme di attuazione che questa invenzione non è li-

mitata a queste ultime poiché esistono molte varianti dell'invenzione.

1. Procedimento per l'ammollo di biomassa lignocellulosica, comprendente le fasi di:

A) introdurre una carica di biomassa lignocellulosica in una prima zona di ammollo,

B) ammolare la carica di biomassa lignocellulosica alla presenza di un liquido o vapore del liquido per un primo periodo di tempo ed ad una prima temperatura correlati ad una prima severità delle condizioni di ammollo creando un primo liquido comprendente almeno un composto scelto dal gruppo consistente di acido acetico, glucosio, xilosio e loro oligomeri solubili,

C) separare almeno una porzione del primo liquido comprendente l'almeno un composto scelto dal gruppo consistente di acido acetico, glucosio, xilosio e loro oligomeri solubili dalla biomassa del primo ammollo,

D) introdurre la biomassa della prima zona di ammollo in una seconda zona di ammollo alla presenza di un liquido per un secondo periodo di tempo ed ad una seconda temperatura correlati ad una seconda severità delle condizioni di ammollo creando un secondo liquido comprendente almeno un composto scelto dal gruppo consistente di acido acetico, gluco-

sio, xilosio e loro oligomeri solubili, ove la seconda severità è maggiore della prima severità,

E) separare almeno una porzione del secondo liquido comprendente l'almeno un composto scelto dal gruppo consistente di acido acetico, glucosio, xilosio e loro oligomeri solubili dalla biomassa del secondo ammollo.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, comprendente le ulteriori fasi di:

introdurre la biomassa proveniente dalla seconda zona di ammollo in una terza zona di ammollo alla presenza di un liquido per un terzo periodo di tempo e ad un terzo intervallo di temperatura correlati ad una terza severità delle condizioni di ammollo creando un terzo liquido comprendente almeno un composto scelto dal gruppo consistente di acido acetico, glucosio, xilosio e loro oligomeri solubili, ove la terza severità è maggiore della seconda severità,

separare almeno una porzione del terzo liquido comprendente almeno un composto scelto dal gruppo consistente di acido acetico, glucosio, xilosio e loro oligomeri solubili dalla biomassa del terzo ammollo.

3. Procedimento secondo una qualunque delle ri-

vendicazioni 1 e 2, in cui l'ammollo di ciascuna zona di ammollo è condotto in un recipiente separato.

4. Procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni 1 e 2, in cui le zone di ammollo sono in un singolo recipiente e la prima zona di ammollo è posizionata al di sopra della seconda zona di ammollo.

5. Procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni 1 e 2, in cui le zone di ammollo sono in un singolo recipiente e la prima zona di ammollo e la seconda zona di ammollo sono orizzontali l'una rispetto all'altra.

6. Procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni 1 e 2, in cui le zone di ammollo sono in un singolo recipiente e la prima zona di ammollo è collocata al di sotto della seconda zona di ammollo.

CLAIMS

IO142535

1. A process for the soaking of lignocellulosic biomass, comprising the steps of

A) introducing a lignocellulosic biomass feedstock into a first soaking zone,

B) Soaking the lignocellulosic biomass feedstock in the presence of a liquid or vapor of the liquid for a first time and a first temperature correlating to a first severity of the soaking conditions creating a first liquid comprised of at least one compound selected from the group consisting of acetic acid, glucose, xylose and soluble oligomers thereof,

C) Separating at least a portion of the first liquid comprised of the at least one compound selected from the group consisting of acetic acid, glucose, xylose and soluble oligomers thereof from the biomass of the first soaking,

D) Introducing the biomass of the first soaking zone into a second soaking zone in the presence of a liquid for a second time and a second temperature correlating to a second severity of the soaking conditions creating a second liquid comprised of at least one compound selected from the group consisting of acetic acid, glucose, xylose and soluble oligomers thereof, wherein the second severity is greater than first severity,

E) Separating at least a portion of the second liquid comprised of the at least one compound se-

lected from the group consisting of acetic acid, glucose, xylose and soluble oligomers thereof from the biomass of the second soaking.

2. A process according to claim 1, comprising the further steps of

Introducing the biomass from the second soaking zone into a third soaking zone in the presence of a liquid for a third time and at a third temperature range correlating to a third severity of the soaking conditions creating a third liquid comprised of at least one compound selected from the group consisting of acetic acid, glucose, xylose and soluble oligomers thereof, wherein the third severity is greater than second severity,

Separating at least a portion of the third liquid comprised of at least one compound selected from the group consisting of acetic acid, glucose, xylose and soluble oligomers thereof from the biomass of the third soaking.

3. The process according to any of claims 1 and 2, wherein the soaking of each soaking zone is conducted in a separate vessel.

4. The process according to any of claims 1 and 2, wherein the soaking zones are in single vessel and the first soaking zone is positioned above the second soaking zone.

5. The process according to any of claims 1 and 2, wherein the soaking zones are in a single vessel

and the first soaking zone and second soaking zone are horizontal to each other.

6. The process according to any of claims 1 and 2, wherein the soaking zones are in a single vessel and the first soaking zone is located beneath the second soaking zone.

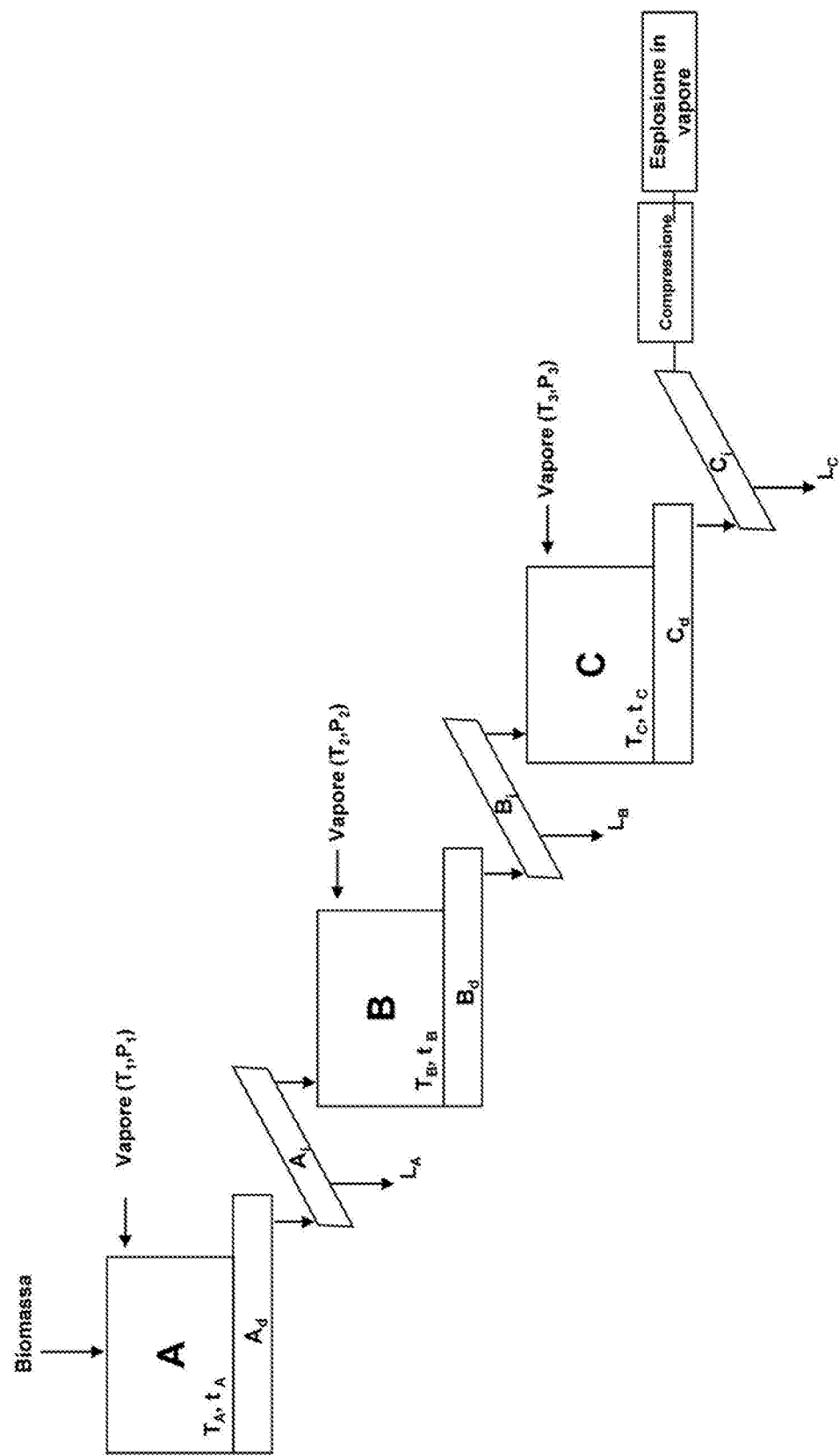


FIG. 1

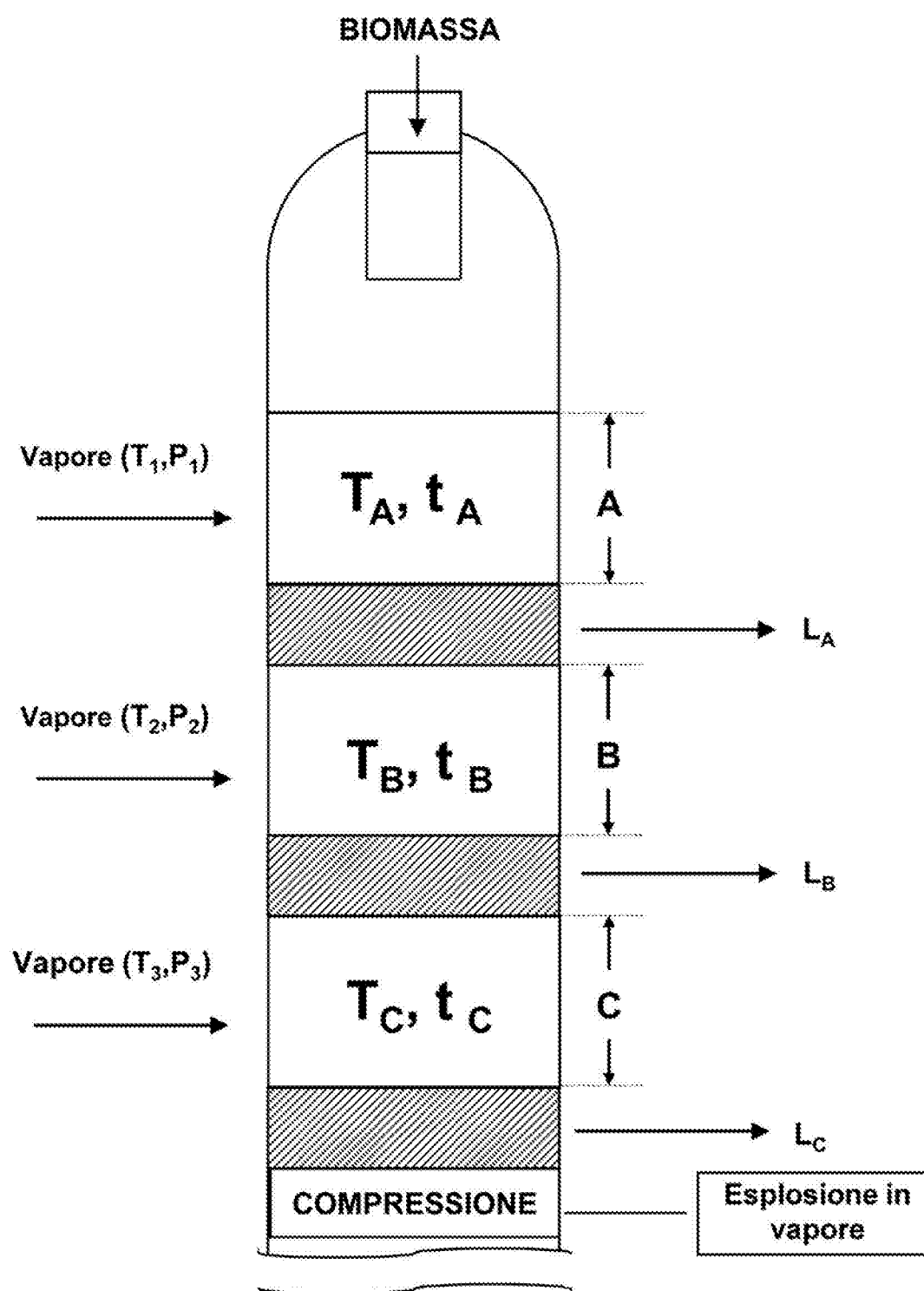


FIG. 2