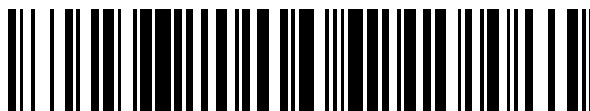


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 623**

51 Int. Cl.:

B01J 39/00 (2006.01)

C07H 3/02 (2006.01)

C13K 13/00 (2006.01)

C13B 20/14 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2012 E 12703690 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2015 EP 2809442**

54 Título: **Proceso para la extracción de pentosa a partir de sustrato ligno-celulósico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.02.2016

73 Titular/es:

**SYRAL BELGIUM NV (100.0%)
Burchtstraat 10
9300 Aalst, BE**

72 Inventor/es:

VAN LANCKER, FRANK

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 559 623 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la extracción de pentosa a partir de sustrato ligno-celulósico

5 La presente invención se refiere a un proceso para la extracción de pentosa a partir de un sustrato ligno-celulósico, en particular un sustrato que contiene hemicelulosa. La invención se refiere en particular a un proceso para la extracción de una aldopentosa, en particular xilosa o arabinosa a partir de un sustrato que contiene ligno-celulosa (hemicelulosa).

10 Del pasado está disponible bastante bibliografía respecto a la extracción de azúcares pentosa tales como xilosa y arabinosa, a partir de sustratos que contienen hemicelulosa. La xilosa así extraída puede usarse como tal, pero se convierte principalmente en xilitol o furfural. La arabinosa también puede convertirse en furfural, o procesarse adicionalmente en arabitol y/o productos de hidrocrqueo. La xilosa y/o arabinosa pueden obtenerse a partir de un amplio rango de sustratos incluyendo subproductos obtenidos durante el procesamiento de materiales brutos de la agricultura o silvicultura. Los ejemplos típicos de dichos subproductos son, por ejemplo, paja de cereal, salvado de cereal, rastrojo de maíz, mazorcas de maíz, bagazo, pulpa de remolacha, cáscaras de almendra, cáscaras de coco, u otros subproductos ligno-celulósicos. Esta lista no debe considerarse limitante.

15 La mayoría de los procesos de la técnica anterior usan condiciones ácidas relativamente suaves para hidrolizar las estructuras de hemicelulosa, xilano o arabinoxilano presentes en estos materiales.

Las disoluciones de pentosa así obtenidas pueden contener bastante mineral y otras impurezas. Cuando se usa, por ejemplo, xilosa como un sustrato para preparar xilitol, estas impurezas tienen que eliminarse con el fin de obtener disoluciones de xilosa que pueden someterse entonces a cristalización, con el fin de obtener xilosa de alta pureza.

20 Con el fin de obtener el grado de pureza requerido, se han descrito varios métodos, tales como filtración con el fin de eliminar impurezas de particulados, ultrafiltración, intercambio iónico, decoloración, exclusión iónica o cromatografía, o combinaciones de éstos (WO2007048879, p. 1, líneas 23-27).

25 Como resultado de todas estas etapas de purificación, se obtienen corrientes laterales que contienen ácidos, sales y otras impurezas orgánicas, que tienen que ser desechadas. Al volverse cada vez más costosa la eliminación de estas corrientes laterales, mientras estas corrientes laterales se consideran no deseables medioambientalmente, existe una necesidad de limitar dichas corrientes laterales, y cuando sea posible reutilizarlas en el proceso.

Ya se han hecho varios intentos con el fin de limitar corrientes de desecho durante el refinado de hidrolizados que contienen xilosa/arabinosa. De esta manera, se usaron varias estrategias.

30 Una forma de reducir las corrientes de desecho durante la hidrólisis de hemicelulosa es recuperando y re-usando el ácido para la hidrólisis del sustrato que contiene hemicelulosa. En EP219136, la recuperación de ácido a partir de una disolución que contiene pentosa se realiza mediante un proceso de extracción con disolvente, mientras en GB922685, el ácido clorhídrico se recupera mediante evaporación a presión reducida de una disolución de pentosa ácida.

35 En US5560827 y US5407580, se describe un proceso que usa tecnología de exclusión iónica para separar un ácido fuerte de componentes no iónicos tales como azúcar. De esta manera, la corriente de ácido puede re-concentrarse y re-usarse en la etapa de hidrólisis. Esto reduce la producción indeseable de grandes cantidades de desecho de yeso. En estos procesos se usan resinas de intercambio catiónico de ácido fuerte. La corriente ácida así obtenida tampoco contiene otros iones cargados positivamente. Cuando se realiza dicho proceso, se observa que la eficiencia de la separación entre ácido y azúcares podría mejorarse respecto a la recuperación y pureza de las fracciones de azúcares pentosa y ácido.

40 También en WO9906133 se describe un método para separar ácido y azúcares, obtenidos de la hidrólisis de material ligno-celulósico. De esta manera, se usa cromatografía de exclusión iónica para recuperar y re-usar parte del ácido, reduciendo así el consumo de ácido. En este caso, se usa una resina de intercambio aniónico de base fuerte. De esta manera, se recupera una fracción de ácido más pura que contiene menos contaminantes tales como metales pesados y/o iones de metales alcalinos y/o alcalinotérreos. Comparado con la separación de ácido usando resinas catiónicas en la forma H⁺ (US5560827 y US5407580), esta opción, sin embargo, es menos favorable respecto a la estabilidad de la resina.

La recuperación de ácido también puede realizarse mediante electro diálisis. Dichos métodos se han descrito en varios documentos de patente, tales como US5244553, CN1477107 y CN101705313.

50 Una tercera forma de recuperar ácido de la corriente que contiene azúcar es mediante nanofiltración. Dicho proceso se describe en US7077953.

También se describen combinaciones de tecnologías, centrándose de esta manera en la reducción de corrientes de desecho y/o la re-utilización de corrientes de ácido. En el caso de CN101392009, una disolución de xilosa ácida se somete en primer lugar a una etapa de electrodiálisis mediante la cual se recupera parte del ácido sulfúrico. La

corriente remanente se procesa adicionalmente mediante intercambio iónico (secuencia de intercambio catiónico/aniónico seguida de lecho mixto) y una etapa final de nanofiltración. De esta manera el solicitante indica que se recuperan ácido de desecho y álcali de desecho durante la regeneración de las resinas de intercambio iónico, lo que ahorra consumo de ácido sulfúrico y evita la contaminación medioambiental.

5 En US4025356, se describe un proceso para la hidrólisis continua de material que contiene hemicelulosa, mediante el cual al menos dos partes del hidrolizado se reciclan en el recipiente de hidrólisis. La primera parte está bastante concentrada en ácido, la segunda parte débilmente ácida se obtiene lavando el residuo fibroso y se re-acidifica antes de introducirla en el recipiente de hidrólisis continua. El propósito del proceso es reducir el consumo de ácido.

10 WO 99/10542 A1 se refiere a un método para preparar L-arabinosa cristalina por extracción de pulpa de remolacha, a partir de la que se ha extraído el azúcar, en una disolución alcalina fuerte, por hidrólisis del araban crudo obtenido con un ácido fuerte a una temperatura elevada, por neutralización y filtración de la disolución obtenida, por separación cromatográfica de la fracción de L-arabinosa, por purificación de la disolución de L-arabinosa obtenida mediante intercambiadores catiónicos y aniónicos y resinas adsorbentes, y recuperando la L-arabinosa pura como un producto cristalino.

15 US 4.075.406 describe un método para recuperar xilosa de pentosan-, preferiblemente materiales brutos que contienen xilano que incluye las etapas de hidrolizar el material bruto, purificar el hidrolizado por exclusión iónica y eliminación del color, y someter entonces la disolución purificada a fraccionamiento cromatográfico para proporcionar una disolución que contiene un alto nivel de xilosa.

20 Por lo tanto, respecto a la hidrólisis ácida de polímeros que contienen pentosa presentes en subproductos agrícolas y de silvicultura, y la recuperación de estos azúcares pentosa, todavía existe una necesidad de reducir adicionalmente la formación de desechos y el consumo de químicos durante este proceso. Además, también existe una necesidad de mejorar el comportamiento de las etapas de procesamiento respecto a la recuperación de las pentosas y el ácido.

25 El propósito de la invención se obtiene proporcionando un proceso para la extracción de pentosa a partir de un sustrato que contiene ligno-celulosa, en el que el proceso comprende las etapas subsecuentes de:

- someter el sustrato que contiene ligno-celulosa a una etapa de hidrólisis ácida parcial en un reactor de hidrólisis;
- separar el sustrato ligno-celulosa parcialmente hidrolizado en una fracción insoluble y una fracción líquida que comprende minerales disueltos y material orgánico soluble en agua;
- 30 - someter la fracción líquida a una etapa de descationización, en la que dicha fracción líquida se envía sobre una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte (SACE) en la forma de hidrógeno;
- enviar subsecuentemente la fase líquida descationizada sobre una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte (SACE) trabajando en un modo de exclusión iónica, en la que el ácido y los azúcares monoméricos neutros se separan unos de otros; y
- reciclar al menos una parte del ácido en el reactor de hidrólisis.

35 El sustrato que contiene ligno-celulosa, es en particular un sustrato que contiene hemicelulosa.

40 La solución propuesta por la presente invención se basa en la idea de usar eficazmente las sales minerales presentes en el sustrato, como la fuente para el ácido que se usa para hidrolizar los polímeros que contienen pentosa. Como resultado de esto, el consumo de ácido mineral se reducirá a un mínimo y como consecuencia de esto, también la eliminación de sal de desecho. Además, se encontró sorprendentemente que la recuperación de azúcares pentosa y ácido se mejora claramente, esto como resultado de que las etapas de procesamiento específicas son parte de la invención.

45 En un proceso preferido según la invención, dicha etapa de hidrólisis ácida parcial se realiza a un pH de 0,5 a 2. Preferiblemente, entre un pH entre 1 y 2. Preferiblemente, en dicha etapa de hidrólisis ácida parcial, la temperatura de la reacción varía entre 70°C y 140°C, preferiblemente entre 80°C y 120°C, y más preferiblemente entre 90°C y 110°C.

En un proceso más preferido según la invención, dicha etapa de hidrólisis ácida parcial se realiza de manera discontinua o continua. Se prefiere realizar la etapa de hidrólisis de manera continua. Preferiblemente, en una etapa de hidrólisis realizada de manera continua, el ácido reciclado se añade contra-corriente o co-corriente al reactor de hidrólisis.

50 Según un proceso ventajoso según la invención, la fracción insoluble separada se lava y prensa adicionalmente, en el que el agua de lavado se devuelve al reactor de hidrólisis. De esta manera, el ácido y material orgánico soluble residual se recupera y recicla en el reactor de hidrólisis.

En un proceso particular según la invención, antes de la etapa de descationización, dicha fracción líquida se concentra hasta aproximadamente 25-50% s.s. Preferiblemente, la concentración se realiza por evaporación, usando los métodos estándar conocidos. El equipo para la evaporación puede seleccionarse entre evaporadores de placa, de película descendente, de efecto múltiple, de película ascendente, o evaporadores de circulación forzada, prefiriéndose un evaporador de película descendente.

En un proceso preferido según la invención, dicha fracción líquida se envía sobre una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte (SACE), trabajando en un modo de descationización, a una velocidad de 0,1 a 10 BV/h y a una temperatura de entre 40^oC y 99^oC. En una realización más preferida, la descationización se realiza a una temperatura de entre 40 y 60^oC respectivamente entre 80 y 99^oC (hidrólisis de polímeros de pentosa redundante respectivamente deseable), y a una velocidad de percolación de 0,5 a 5 BV/h.

Durante esta etapa de descationización, los minerales extraídos del sustrato se transforman en ácido, proporcionando así ácido generado a partir del sustrato. Al mismo tiempo, se eliminan metales alcalinos y alcalinotérreos, metales pesados tales como hierro y cromo, y sustancias que contienen nitrógeno, proporcionando una corriente de ácido baja en cationes.

Según un proceso más preferido según la invención, la resina de intercambio catiónico de ácido fuerte (SACE), trabajando en un modo de descationización, se regenera usando una parte del ácido obtenido durante la etapa de exclusión iónica. Esta etapa de regeneración resulta en una corriente de desecho que se elimina por purgación. Esta cantidad de ácido se compensa con una cantidad de ácido de reposición. En un proceso lo más preferido según la invención, el ácido de reposición se añade al reactor de hidrólisis y/o se usa para la regeneración de la resina de intercambio catiónico de ácido fuerte (SACE), trabajando en un modo de descationización.

La invención se describirá ahora con más detalle y se ilustrará por los gráficos y ejemplos siguientes que no debe considerarse que limitan el alcance de la invención como tal y como se expresa en las reivindicaciones siguientes, en las que los números de referencia se usan para hacer referencia a los dibujos adjuntos, en los que

- la figura 1 representa el flujo de las corrientes de ácido;

- la figura 2 es una representación esquemática del proceso según la invención, en el que el ácido reciclado se añade co-corriente;

- la figura 3 es una representación esquemática del proceso según la invención, en el que el ácido reciclado se añade contra-corriente;

- la figura 4 muestra los resultados de la exclusión iónica del hidrolizado EU-Grits descationizado (véase el ejemplo 2). El sulfato, originado a partir del ácido sulfúrico aplicado para la extracción, y la xilosa libre (monomérica) producida durante la extracción, están bien separados;

- figura 5: los resultados de la exclusión iónica del hidrolizado de salvado de trigo (véase el ejemplo 3). El sulfato, originado a partir del ácido sulfúrico aplicado para la extracción, y la xilosa libre (monomérica) producida durante la extracción, están bien separados;

- figura 6: los resultados de la exclusión iónica del hidrolizado de bagazo descationizado (véase el ejemplo 4). El ácido aplicado para la extracción eluye en un primer pico caracterizado por una alta conductividad y Brix y ausencia de xilosa monomérica. La xilosa monomérica producida durante la extracción eluye en un segundo pico caracterizado por un Brix alto y alta concentración de xilosa y una baja conductividad. Ambos picos están bien separados;

- figura 7: los resultados de la exclusión iónica del hidrolizado de bagazo no descationizado (véase el ejemplo 5). El ácido aplicado para la extracción eluye en un primer pico caracterizado por una alta conductividad y Brix. La xilosa monomérica producida durante la extracción eluye en un segundo pico caracterizado por un Brix alto y alta concentración de xilosa. El Brix no disminuye entre el pico de conductividad y de xilosa. También hay alguna xilosa eluyendo mientras la conductividad es todavía alta. Esto significa que los picos de ácido y xilosa están mal separados. Esto resultará en una pérdida de xilosa en el ácido reciclado y/o un mayor coste de refinado para la xilosa separada.

En el proceso según la invención, se usan sustratos ligno-celulósicos, en particular sustratos que contienen hemicelulosa. Los sustratos que contienen hemicelulosa típicos usados, se obtienen de subproductos agrícolas y de silvicultura. Los hetero-polímeros de hemicelulosa, presentes junto con la celulosa en casi todas las paredes de las células de plantas, contienen muchos monómeros de azúcar diferentes incluyendo xilosa, arabinosa, manosa, galactosa y ramnosa. De esta manera, la xilosa es la mayor parte de las veces el monómero de azúcar presente en mayor cantidad.

Los subproductos agrícolas adecuados como el sustrato son entre otros paja de trigo, salvado de trigo, bagazo, rastrojo de maíz, mazorcas de maíz, cáscaras de almendra, o cáscaras de coco. Los subproductos de silvicultura pueden seleccionarse entre desecho del procesamiento de la pulpa de madera tal como serrín, madera de desecho,

u otros desechos ligno-celulósicos. Sin embargo, esta lista no debe considerarse como limitante, sino meramente como una ilustración.

5 La etapa inicial de hidrólisis se realiza a un pH de 0,5 a 2, preferiblemente, entre un pH= 1-2. De esta manera, la temperatura de la reacción puede variar entre 70°C y 140°C, preferiblemente entre 80°C y 120°C, y más preferiblemente entre 90 y 110°C. El tiempo de residencia del sustrato dependerá del pH, temperatura de la reacción y concentración de sustrato usados. La concentración de sustrato dependerá del tipo de material procesado, pero está situada típicamente entre 5 y 30% s.s. Las condiciones así seleccionadas son favorables para obtener un rendimiento de extracción máximo de monómeros y oligómeros de hemicelulosa solubles, y una cantidad mínima de productos de degradación, mientras al mismo tiempo se limita tanto como es posible la hidrólisis de la celulosa. Esta etapa de hidrólisis puede realizarse de manera discontinua o continua, prefiriéndose le último método. De esta manera, el reactivo ácido puede añadirse contra-corriente o co-corriente.

10 La extracción contra corriente puede realizarse en un reactor de tipo difusor como se usa en la industria azucarera o en un reactor con transportador de tornillo helicoidal. La hidrólisis co-corriente puede realizarse en un equipo CSTR. Sin embargo, el equipo citado anteriormente no debe considerarse como limitante sino meramente como una ilustración.

15 Las condiciones de reacción más preferidas son entonces:

- pH de 1,1 a 1,6
- temperatura de 90°C a 100°C
- concentración de sustrato de 10% a 25% s.s.
- 20 • tiempo de residencia de 1 a 3 horas, dependiendo del equipo usado.

25 El ácido necesario para la etapa de hidrólisis parcial se genera a partir de los minerales presentes en el sustrato y que se extraen junto con los carbohidratos solubles, a partir del sustrato. Dependiendo del sustrato, se extraen diferentes cantidades de sales minerales. Estas cantidades y sus composiciones se determinan por el contenido en ceniza de estos materiales pero también por la accesibilidad durante la extracción. Más adelante en la presente memoria se proporcionan detalles adicionales de la generación de ácido.

En la etapa siguiente del proceso, el sustrato que contiene hemicelulosa parcialmente hidrolizado se separa entonces en la fracción insoluble y un soluto que contiene los minerales disueltos y material orgánico soluble en agua. Este material soluble comprende en su mayor parte monómeros y oligómeros de xilosa o arabinosa, y algunos otros monómeros y oligómeros de azúcar, cuya composición depende de la clase de sustrato usado.

30 La separación de estas fracciones puede realizarse mediante técnicas de prensado, centrifugación o filtración, o por combinaciones de éstas. De esta manera, es importante que el filtrado no contenga material suspendido que podría causar problemas durante el procesamiento adicional sobre las resinas de intercambio iónico. El prensado puede realizarse mediante, por ejemplo, equipos de prensa de tornillo o prensa de ventilador giratoria. La centrifugación puede realizarse mediante separadores de disco auto-limpiables, separadores de tobera o decantadores de separación, prefiriéndose los decantadores de separación. Si es necesario, el rebosamiento del decantador puede tratarse aún en una centrifuga clarificadora.

35 Las técnicas de filtración adecuadas son filtración en vacío, filtración con presión y filtración en membrana, incluyendo microfiltración y ultrafiltración.

40 La fracción sólida puede lavarse y prensarse, mediante lo cual las aguas de lavado pueden devolverse al reactor de hidrólisis. El material sólido remanente puede procesarse adicionalmente o usarse como una fuente de energía.

Los hidrolizados parciales clarificados así obtenidos contienen de 15% a 99% de los azúcares pentosa presentes en el material bruto. Estos datos dependen fuertemente de las condiciones del proceso y los sustratos usados.

45 Antes de la etapa de descationización, el hidrolizado parcial clarificado puede concentrarse, si es necesario, por evaporación, usando métodos estándar. Las concentraciones objetivo típicas son aproximadamente 25-50% s.s. El equipo para la evaporación puede seleccionarse entre evaporadores de placa, de película descendente, de efecto múltiple, de película ascendente, o evaporadores de circulación forzada, prefiriéndose un evaporador de película descendente.

50 La descationización puede realizarse mediante una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte en la forma H⁺. Puede usarse una resina SACE macroporosa así como resinas SACE de tipo gel. De esta manera, el hidrolizado parcial clarificado se acidifica adicionalmente mediante el intercambio de cationes frente a protones, y la hidrólisis de los oligosacáridos presentes puede continuarse in situ.

El hidrolizado parcial clarificado se percola a través de las columnas de intercambio iónico a una velocidad de 0,1 a 10 BV/h y a una temperatura de entre 40 y 99°C. En una realización más preferida, la descationización se realiza a

una temperatura de entre 40 y 60°C respectivamente entre 80 y 99°C (hidrólisis de los polímeros de pentosa redundante respectivamente deseable), y una velocidad de percolación de 0,5 a 5 BV/h.

5 El equipo usado para la descationización puede consistir en un sistema de dos columnas o un sistema multi-columna. El sistema de dos columnas usa una columna o un conjunto de columnas en el modo operación y una segunda columna, o conjunto de columnas en el modo regeneración. Preferiblemente, un sistema multi-columna se opera en un modo carrusel, mediante lo cual un grupo de columnas se regenera, un segundo grupo se usa para la eliminación de cationes y un tercer grupo se usa para la hidrólisis de los polímeros de pentosa remanentes.

10 Durante esta etapa de descationización, los minerales extraídos del sustrato se transforman en ácido, proporcionando así ácido generado a partir del sustrato. Al mismo tiempo, se eliminan metales alcalinos y alcalinotérreos, metales pesados tales como hierro o cromo, y sustancias que contienen nitrógeno, proporcionando una corriente de ácido baja en cationes. Durante el arranque del proceso de extracción, se usa ácido fresco (denominado ácido de reposición), pero eventualmente casi todo el ácido que se necesita para la hidrólisis se recupera del hidrolizado descationizado. El ácido presente en el hidrolizado se recupera mediante cromatografía de exclusión iónica, y se recicla al reactor de hidrólisis excepto una pequeña cantidad que se usa para la regeneración de la resina de descationización. Dependiendo de la concentración de cationes en el hidrolizado clarificado y de la concentración de ácido aplicada para la extracción, la fracción de ácido recuperado usado para la regeneración de la resina de descationización puede variar entre 2 y 40%, más probablemente entre 5 y 10%. La regeneración de la resina de descationización resulta en una corriente de desecho que se elimina por purgamiento. Esta cantidad de ácido se compensa por una cantidad de ácido de reposición.

20 Como se muestra en la Fig. 1, que representa el flujo de las corrientes de ácido, la cantidad de ácido de reposición (g) necesaria, corresponde a la cantidad perdida en la fracción de azúcares neutros (d) y el ácido usado para la regeneración de la resina de descationización (e) menos el ácido producido por la resina de descationización (b). La adición de algo de ácido de reposición evita de esta manera la acumulación de componentes no deseados en el bucle de reciclado de ácido. Esta adición puede tener lugar en diferentes localizaciones del bucle de reciclado de ácido. Una posibilidad es introducir el ácido de reposición junto con el ácido reciclado en la unidad de extracción. Otra posibilidad consiste en introducir el ácido de reposición en la regeneración de la resina de descationización.

30 Al continuar el reciclado del ácido, su composición corresponderá cada vez más a la composición de aniones extraíbles en la materia prima base de hemicelulosa y finalmente se volverá casi idéntica a ésta. Esto tardará varios ciclos, determinándose el número por el contenido mineral en el sustrato usado, la clase de minerales presente y las condiciones de la extracción para obtener el hidrolizado parcial que contiene los minerales. Los contenidos de ceniza típicos para biomasa que contiene hemicelulosa pueden variar entre aproximadamente 1 a 13%.

35 En lugar de concentrar el hidrolizado parcial clarificado antes de la etapa de descationización, también es posible concentrar el hidrolizado descationizado antes de la etapa de exclusión iónica. En la medida en que la hidrólisis no es completa después de la extracción y la descationización, puede tener lugar la hidrólisis adicional a una disolución de monosacáridos, siendo el componente principal con mucho xilosa o arabinosa, durante esta etapa de concentración.

40 La unidad de exclusión iónica se opera en *modo de lecho móvil simulado*, a una temperatura de entre 30 y 80°C, prefiriéndose una temperatura de 40-60°C. Las resinas usadas para la exclusión iónica son típicamente poliestirenos sulfonados con algún grado de entrecruzamiento con divinilbenceno (DVB) que imparte estabilidad física a la resina. La funcionalidad de ácido sulfónico de las partículas de la resina causa el hinchamiento en medios acuosos. Las partículas de resina micro-porosa resultantes pueden absorber agua y solutos no iónicos. El grado de entrecruzamiento con DVB influye en el grado de absorción y evita la disolución total de la resina porosa. Los grados típicos de entrecruzamiento varían de 2-15% mediante lo cual se prefieren los grados de entrecruzamiento de 4-8%.

45 La corriente de ácido diluido obtenida después de la exclusión iónica se concentra antes de usarse en la etapa de extracción.

Cuando es necesario, la fracción de azúcares neutros separada puede someterse adicionalmente a etapas de purificación adicionales con el fin de obtener una pentosa pura.

El proceso de la invención se representa esquemáticamente en las figuras 2 y 3.

La presente invención se ilustrará adicionalmente en los ejemplos siguientes:

50 **Ejemplo 1:**

Se han analizado bagazo de caña de azúcar (muestra obtenida de Ercane), EU-Grits (basado en mazorca de maíz, producido por Eurocob), EU-Feeds (basado en mazorca de maíz, producido por Eurocob), pulpa de remolacha (muestra de la planta de remolacha de Tereos en Chevrières, Francia) y salvado de trigo (muestra tomada del molino de trigo en la planta de Tereos Syral en Aalst, Bélgica) para cationes extraíbles. Por lo tanto, se suspendieron alicuotas de estos productos en agua desmineralizada con el fin de obtener suspensiones de sólidos a 5% de sólidos secos en peso.

Las suspensiones se calentaron hasta 99^oC y se mantuvieron a esta temperatura mientras se agitaba durante 4 horas. Después de esto, las muestras se enfriaron hasta temperatura ambiente y se filtraron a través de un filtro de cartón para eliminar los sólidos suspendidos. Los filtrados se analizaron adicionalmente para cationes minerales, los resultados se proporcionan en la tabla 1.

Sustrato	ppm en extracto				meq/kg alimentación ss				
	Na	K	Mg	Ca	Na	K	Mg	Ca	total
Bagazo	2,7	24	12	23	2,3	12	20	23	58
EU-Grits*	2,1	373	3,3	0,5	1,8	191	5,5	0,5	198
EU-Feeds*	1,5	408	11	4,9	1,3	208	17	4,9	232
Pulpa de remolacha	7,9	96	36	144	6,8	49	60	144	259
Salvado de trigo	6,1	775	272	24	5,3	396	447	24	873

5 *: productos obtenidos moliendo partes de mazorca de maíz y clasificación del producto molido, producido por Eurocob

Tabla 1: cationes extraíbles con agua en varias materias primas base de hemicelulosas

Ejemplo 2:

10 Se suspendió EU-Grits en agua desmineralizada en la proporción necesaria para obtener una suspensión de sólidos a 12% de sólidos secos en peso. Se añadió ácido sulfúrico hasta 5% basado en EU-Grits seco. La suspensión de sólidos acidificada se calentó hasta 99^oC y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas mientras se agitaba suavemente.

15 La suspensión de sólidos se enfrió hasta temperatura ambiente y la fracción de fibra no disuelta remanente se separó en un filtro de profundidad de cartón (tipo T 1000 suministrado por Pall Corporation). El filtrado se descationizó adicionalmente pasándolo a 1 bv/h sobre una columna rellena con resina Dowex Marathon C (resina tipo gel SACE) en la forma H+ lo que resulta en un extracto de EU-Grits descationizado.

20 La separación del ácido y los azúcares se intentó en un modo de exclusión iónica. Por lo tanto, se utilizaron 500 ml de DOWEX* MONOSPHERE* N279 (resina tipo gel SACE) en la forma H+, para rellenar una columna de cromatografía revestida (GE Healthcare, Tipo C 26/100). Para el acondicionamiento de la resina, se percolaron 10 l de extracto de EU-Grits descationizado a través de la columna a 50^oC y 1 bv/h. Después de esto, la columna se lavó con 3 bv de agua desmineralizada a 50^oC y 1 bv/h.

25 La separación ácido/azúcar se evaluó ahora poniendo en primer lugar 20 ml de extracto de EU-Grits descationizado en la parte superior de la columna y eluyendo entonces con agua desmineralizada a 50^oC y 1 bv/h. Se recogieron fracciones de ~10 ml cada una a la salida de la columna y se analizaron individualmente para sulfato y xilosa libre. Los resultados en la fig 4 muestran dos picos bien separados.

Ejemplo 3:

30 Se suspendió salvado de trigo en agua desmineralizada en la proporción necesaria para obtener una suspensión de sólidos a 12% de sólidos secos en peso. Se añadió ácido sulfúrico hasta 5% basado en salvado de trigo seco. La suspensión de sólidos acidificada se calentó hasta 99^oC y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas mientras se agitaba suavemente.

La suspensión de sólidos se enfrió hasta temperatura ambiente y la fracción de fibra no disuelta remanente se separó en un filtro de profundidad de cartón (tipo T 1000 suministrado por Pall Corporation). El filtrado se descationizó adicionalmente pasándolo a 1 bv/h sobre una columna rellena con resina Dowex Marathon C (resina tipo gel SACE) en la forma H+ lo que resulta en un extracto de salvado de trigo descationizado.

35 La separación del ácido y los azúcares se intentó en un modo de exclusión iónica. Por lo tanto, se utilizaron 500 ml de DOWEX* MONOSPHERE* N279 (resina tipo gel SACE) en la forma H+, para rellenar una columna de cromatografía revestida (GE Healthcare, Tipo C 26/100). Para el acondicionamiento de la resina, se percolaron 10 l de extracto de salvado de trigo descationizado a través de la columna a 50^oC y 1 bv/h. Después de esto, la columna se lavó con 3 bv de agua desmineralizada a 50^oC y 1 bv/h.

40 La separación ácido/azúcar se evaluó ahora poniendo en primer lugar 20 ml de extracto de salvado de trigo descationizado en la parte superior de la columna y eluyendo entonces con agua desmineralizada a 50^oC y 1 bv/h. Se recogieron fracciones de ~10 ml cada una a la salida de la columna y se analizaron individualmente para sulfato y xilosa libre. Los resultados en la fig 5 muestran dos picos bien separados.

Ejemplo 4:

Se suspendió bagazo de caña de azúcar en agua desmineralizada en la proporción necesaria para obtener una suspensión de sólidos a 12% de sólidos secos en peso. Se añadió ácido sulfúrico hasta 5% basado en bagazo seco.
 5 La suspensión de sólidos acidificada se calentó hasta 99^oC y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas mientras se agitaba suavemente.

La suspensión de sólidos se enfrió hasta temperatura ambiente y la fracción de fibra no disuelta remanente se separó en un filtro de profundidad de cartón (tipo T 1000 suministrado por Pall Corporation). El filtrado se descationizó adicionalmente pasándolo a 1 bv/h sobre una columna rellena con resina Dowex Marathon C (resina tipo gel SACE) en la forma H+ lo que resulta en un extracto de bagazo descationizado.
 10

La separación del ácido y los azúcares se intentó en un modo de exclusión iónica. Por lo tanto, se utilizaron 500 ml de DOWEX* MONOSPHERE* N279 (resina tipo gel SACE) en la forma H+, para rellenar una columna de cromatografía revestida (GE Healthcare, Tipo C 26/100). Para el acondicionamiento de la resina, se percolaron 10 l de extracto de bagazo descationizado a través de la columna a 50^oC y 1 bv/h. Después de esto, la columna se lavó con 3 bv de agua desmineralizada a 50^oC y 1 bv/h.
 15

La separación ácido/azúcar se evaluó ahora poniendo en primer lugar 20 ml de extracto de bagazo descationizado en la parte superior de la columna y eluyendo entonces con agua desmineralizada a 50^oC y 1 bv/h. Se recogieron fracciones de ~10 ml cada una a la salida de la columna y se analizaron individualmente para Bx y conductividad. Una selección de fracciones también se analizó para contenido de xilosa.

Los resultados en la fig 6 muestran dos picos bien separados. El primero, alto en Bx y conductividad, representa la elución de ácido El segundo, alto en Bx pero bajo en conductividad, representa la elución de azúcares. Los resultados para el análisis de xilosa confirman que no hay xilosa monomérica eluyendo con el ácido.

Ejemplo comparativo 5:

Este ejemplo, que no es parte de la invención, muestra el efecto de la ausencia de una etapa de descationización, en la separación de ácido y azúcares (véase la fig. 7).
 25

Se suspendió bagazo de caña de azúcar en agua desmineralizada en la proporción necesaria para obtener una suspensión de sólidos a 12% de sólidos secos en peso. Se añadió ácido sulfúrico hasta 5% basado en bagazo seco. La suspensión de sólidos acidificada se calentó hasta 99^oC y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas mientras se agitaba suavemente.

La suspensión de sólidos se enfrió hasta temperatura ambiente y la fracción de fibra no disuelta remanente se separó en un dispositivo decantador. Para completar la separación, el rebosamiento del decantador se filtró a través de un filtro de profundidad de cartón (tipo T 1000 suministrado por Pall Corporation). El filtrado no se descationizó.
 30

La separación del ácido y los azúcares se intentó en un modo de exclusión iónica. Por lo tanto, se utilizaron 500 ml de DOWEX* MONOSPHERE* N279 (resina tipo gel SACE) en la forma H+, para rellenar una columna de cromatografía revestida (GE Healthcare, Tipo C 26/100). Para el acondicionamiento de la resina, se percolaron 10 l de extracto de bagazo no descationizado a través de la columna a 50^oC y 1 bv/h. Después de esto, la columna se lavó con 3 bv de agua desmineralizada a 50^oC y 1 bv/h.
 35

La separación ácido/azúcar se evaluó ahora poniendo en primer lugar 20 ml de extracto de bagazo no descationizado en la parte superior de la columna y eluyendo entonces con agua desmineralizada a 50^oC y 1 bv/h. Se recogieron fracciones de ~10 ml cada una a la salida de la columna y se analizaron individualmente para Bx y conductividad. Una selección de fracciones también se analizó para contenido de xilosa.
 40

Los resultados en la figura 7 muestran dos picos separados de manera incompleta. Entre la fracción con la mayor conductividad y la que tiene el mayor Bx, no hay ninguna fracción con baja conductividad y bajo Bx. Los resultados para el análisis de xilosa confirman que hay xilosa monomérica eluyendo bajo el pico de ácido (alta conductividad).
 45

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la extracción de pentosa a partir de un sustrato que contiene ligno-celulosa, caracterizado porque el proceso comprende las etapas subsecuentes de:
- someter el sustrato que contiene ligno-celulosa a una etapa de hidrólisis ácida parcial en un reactor de hidrólisis;
- 5
- separar el sustrato ligno-celulosa parcialmente hidrolizado en una fracción insoluble y una fracción líquida que comprende minerales disueltos y material orgánico soluble en agua;
 - someter la fracción líquida a una etapa de descationización, en la que dicha fracción líquida se envía sobre una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte (SACE) en la forma de hidrógeno;
- 10
- enviar subsecuentemente la fase líquida descationizada sobre una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte (SACE) trabajando en un modo de exclusión iónica, en la que el ácido y los azúcares monoméricos neutros se separan unos de otros; y
 - reciclar al menos una parte del ácido en el reactor de hidrólisis.
2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha etapa de hidrólisis ácida parcial se realiza a un pH de 0,5 a 2.
- 15
3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en dicha etapa de hidrólisis ácida parcial, la temperatura de la reacción varía entre 70⁰C y 140⁰C.
4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicha etapa de hidrólisis ácida parcial se realiza de manera discontinua o continua.
- 20
5. Proceso según la reivindicación 4, caracterizado porque en una etapa de hidrólisis realizada de manera continua, el ácido reciclado se añade contra-corriente o co-corriente al reactor de hidrólisis.
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la fracción insoluble separada se lava y prensa adicionalmente, en el que el agua de lavado se devuelve al reactor de hidrólisis.
7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque antes de la etapa de descationización, dicha fracción líquida se concentra hasta aproximadamente 25-50% s.s.
- 25
8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicha fracción líquida se envía sobre una resina SACE trabajando en un modo de descationización, a una velocidad de 0,1 a 10 BV/h y a una temperatura de entre 40⁰C y 99⁰C.
9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la resina SACE, trabajando en un modo de descationización, se regenera usando una parte del ácido obtenido durante la etapa de exclusión iónica.
- 30
10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se añade ácido de reposición al reactor de hidrólisis y/o se usa para la regeneración de la resina SACE, trabajando en un modo de descationización.

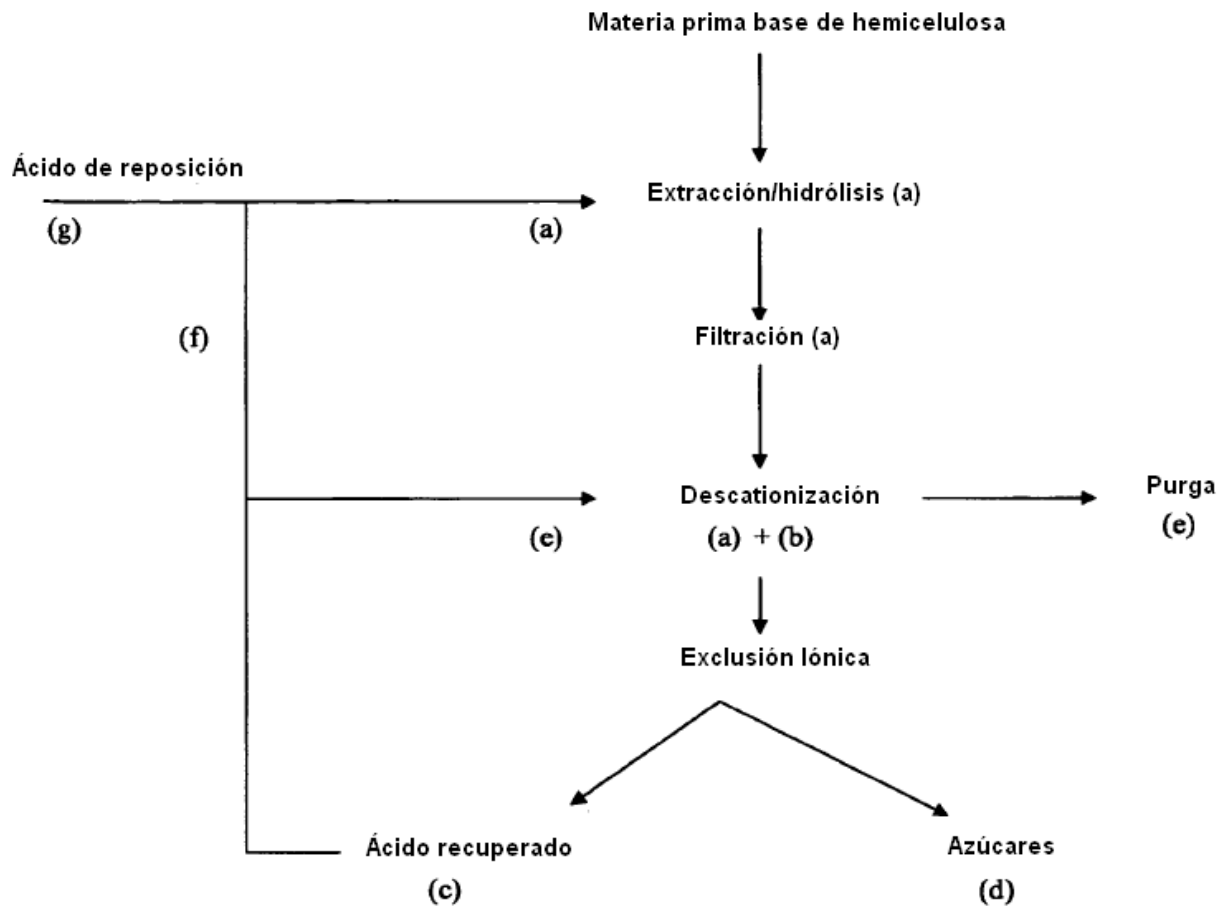


Fig. 1

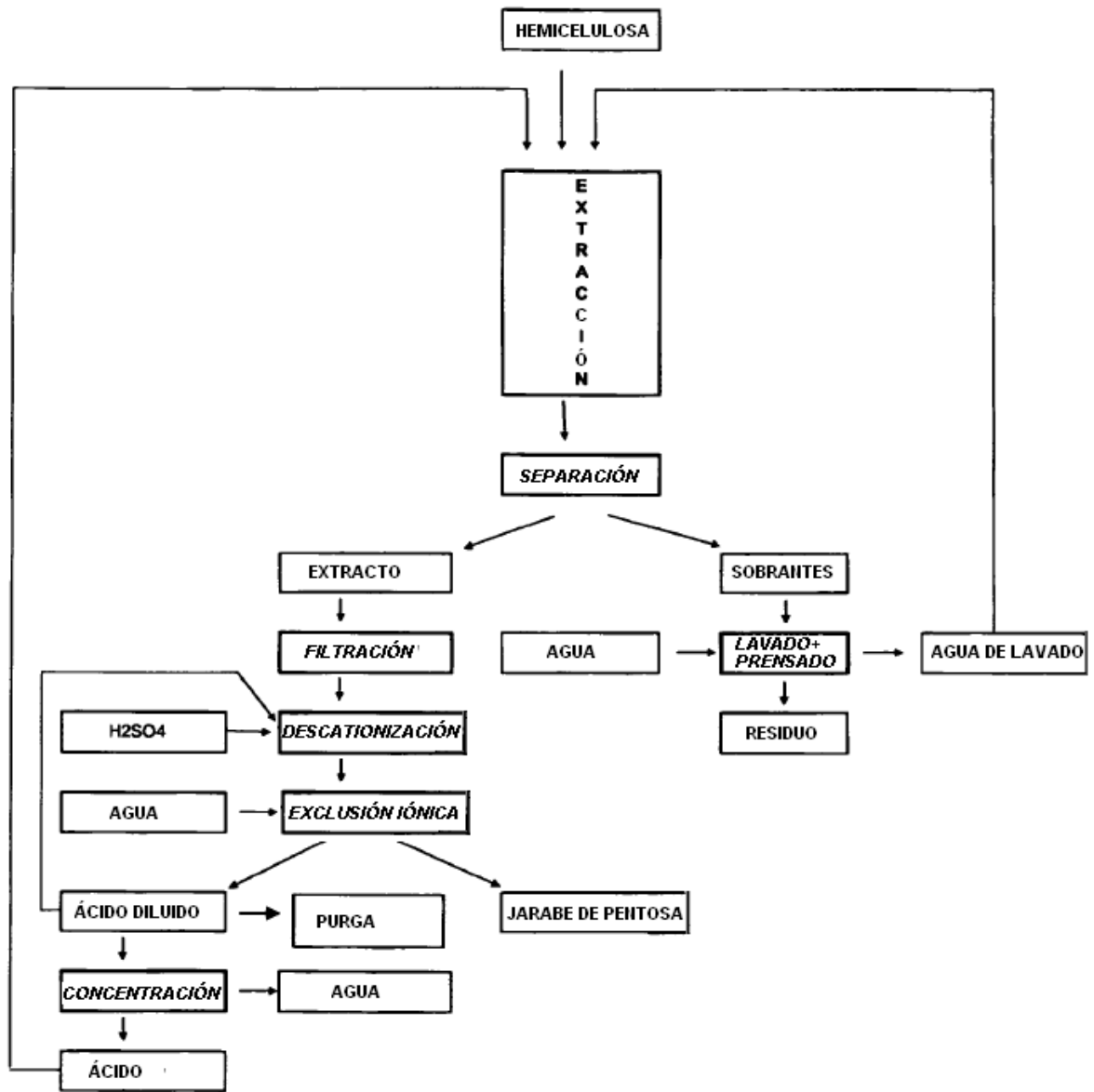


Fig. 2

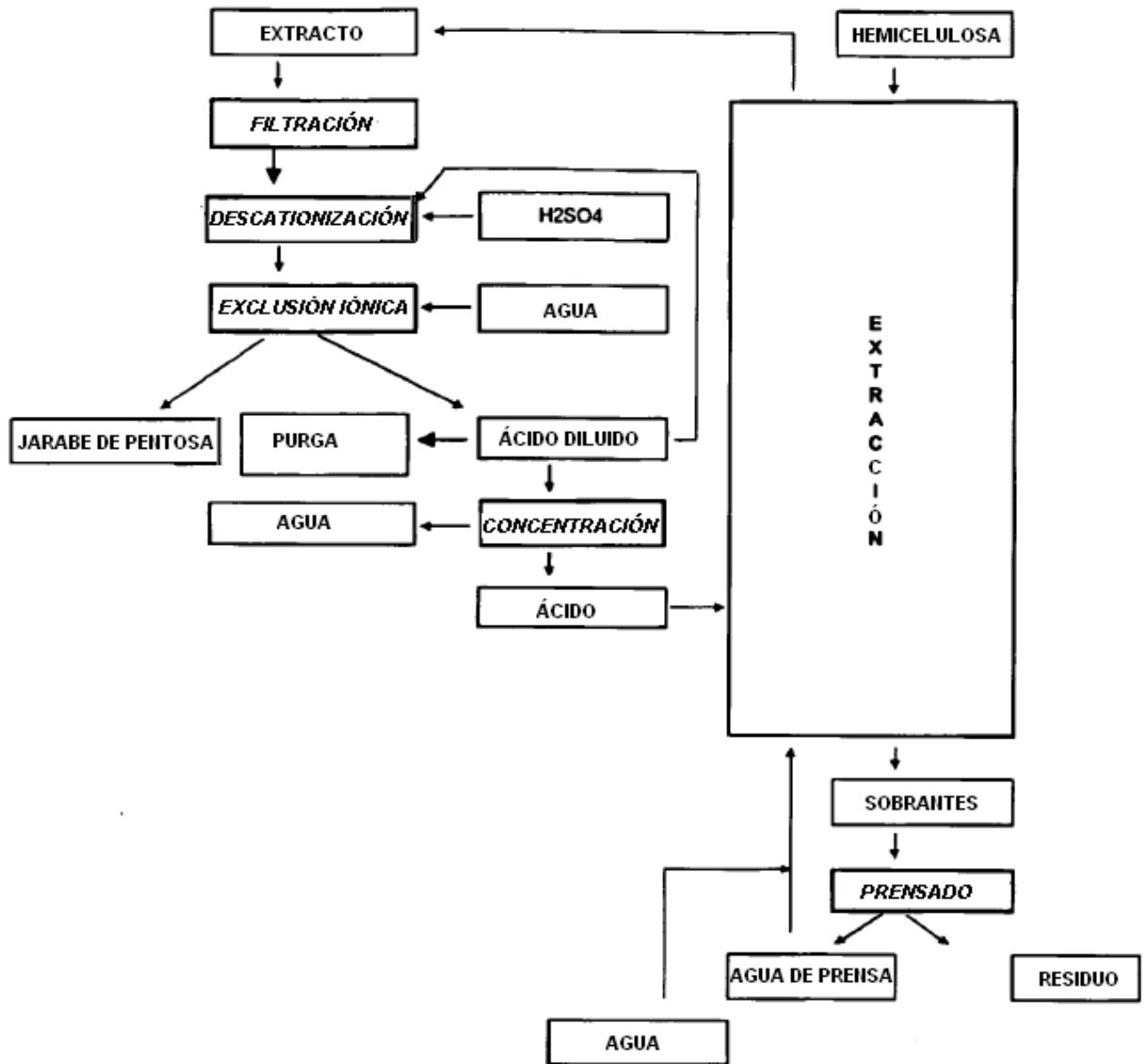


Fig. 3

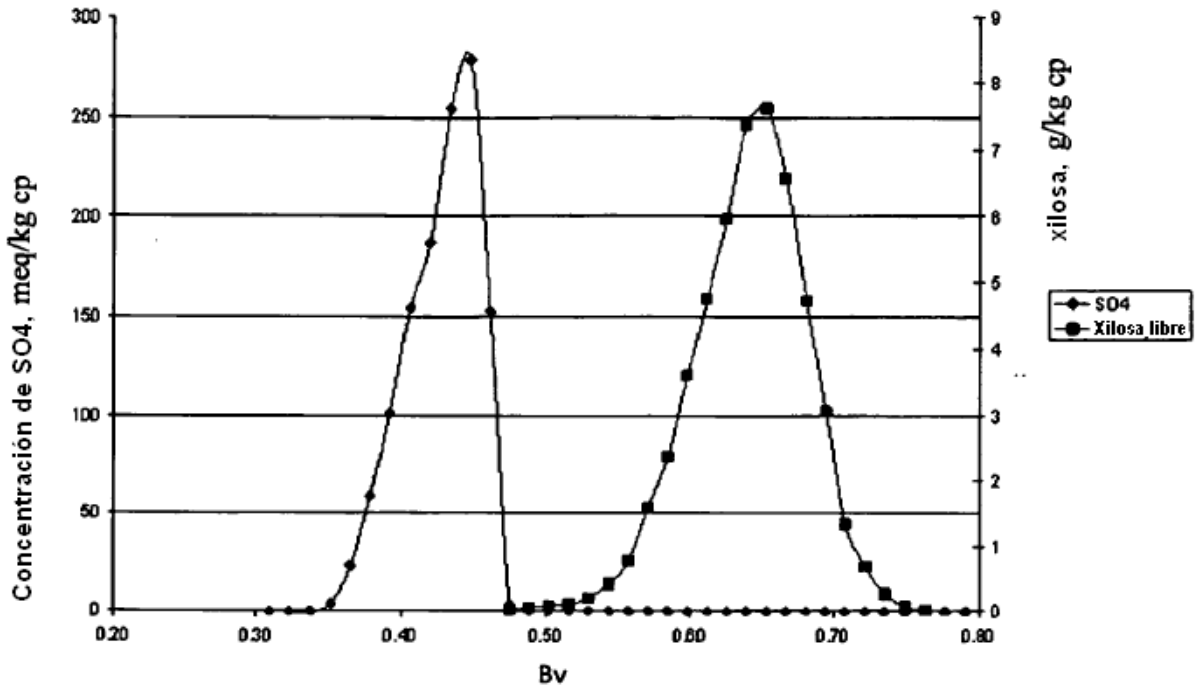


Fig. 4

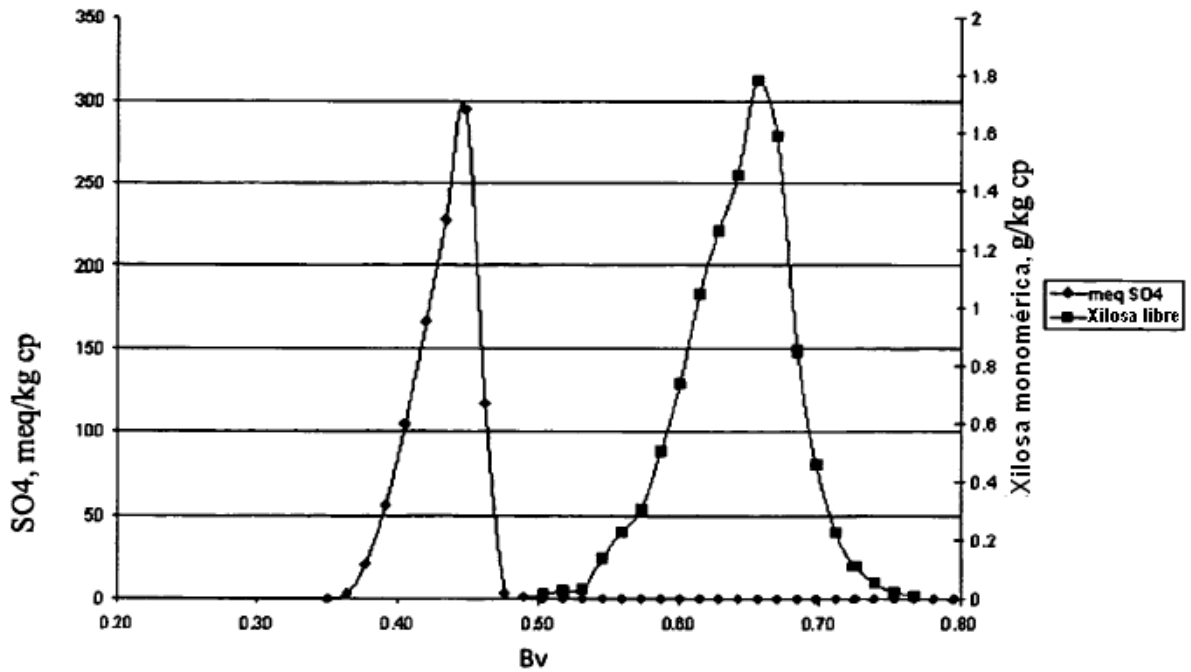


Fig. 5

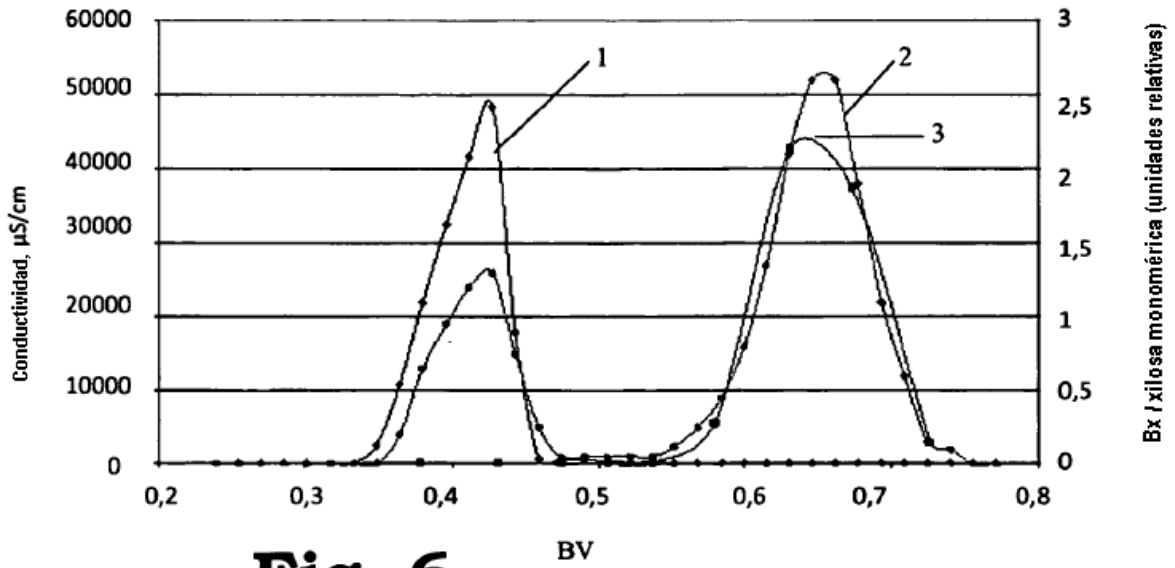


Fig. 6

- (1) conductividad
- (2) Brix
- (3) Xilosa Monomérica

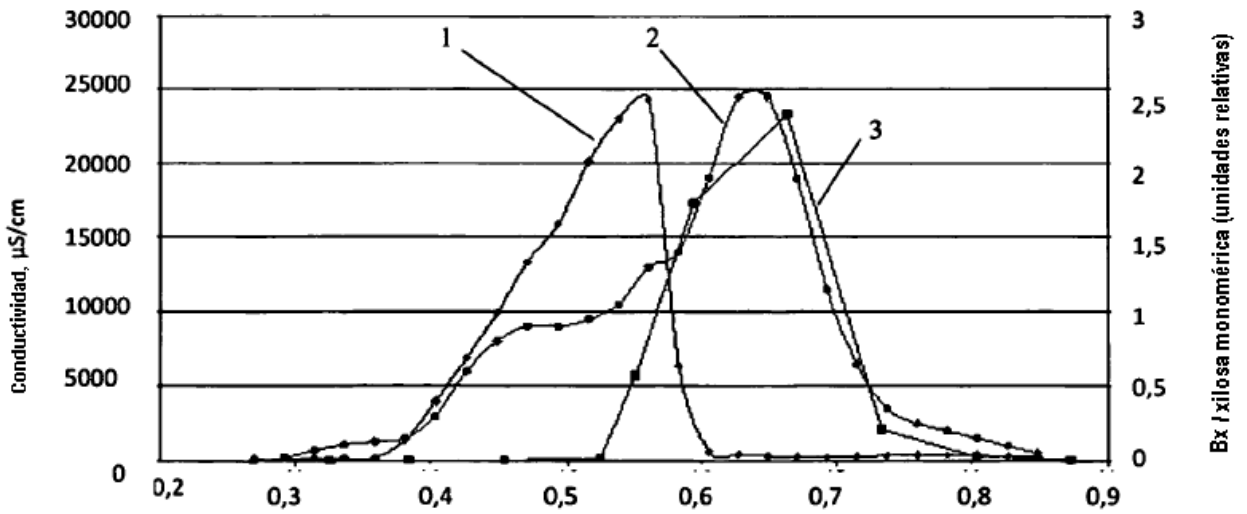


Fig. 7

- (1) conductividad
- (2) Brix
- (3) Xilosa Monomérica