

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 166**

51 Int. Cl.:

C01B 17/90 (2006.01)

B01D 61/00 (2006.01)

C08B 1/00 (2006.01)

D21C 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2010 PCT/CA2010/001198**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.02.2011 WO11017797**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2010 E 10807827 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2464599**

54 Título: **Fraccionamiento de una corriente de licor residual de la producción de celulosa nanocristalina**

30 Prioridad:

11.08.2009 US 232906 P

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

23.03.2017

73 Titular/es:

**FPINNOVATIONS (100.0%)
570 Boul. St-Jean
Pointe-Claire, QC H9R 3J9, CA**

72 Inventor/es:

**JEMAA, NACEUR;
PALEOLOGOU, MICHAEL y
ZHANG, XIAO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 606 166 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

Fraccionamiento de una corriente de licor residual de la producción de celulosa nanocristalina

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al fraccionamiento de una corriente de residuos de azúcar/ácido generada durante la producción de celulosa nanocristalina (CNC) a partir de materias primas que contienen celulosa en ácido, monómeros de azúcar, y oligómeros.

10 La filtración por membrana (nanofiltración) se utiliza para separar el ácido residual, especialmente el ácido sulfúrico, de los azúcares, permitiendo así el reciclado del ácido en el proceso de fabricación de CNC.

15 Este enfoque reduce la cantidad de ácido requerido por el proceso de CNC y por lo tanto el coste de producción de CNC. Los azúcares se pueden fraccionar aún más en azúcares monoméricos y oligoméricos que emplean una segunda etapa de filtración. Los azúcares fraccionados se pueden utilizar para diferentes productos de valor añadido.

20 Antecedentes en la técnica

La producción de nanocristales de celulosa (CNC) a partir de varias fuentes de celulosa que incluyen pasta de madera implica una etapa de hidrólisis ácida. Dependiendo del material celulósico de partida, se puede emplear una cantidad considerable de ácido tal como ácido sulfúrico, nítrico, fosfórico, o ácido clorhídrico. La celulosa nanocristalina tiene propiedades únicas y muy interesantes diferentes de las de fibras de pasta y la celulosa microcristalina. Se puede utilizar en varias aplicaciones.

25 Normalmente, se emplea una concentración de ácido sulfúrico de entre el 50 y el 70 % en peso. Después de la separación de las partículas de CNC, se obtiene una solución rica en ácido sulfúrico y azúcares. Este corriente de ácido agotada está libre de sólidos en suspensión y contiene principalmente oligómeros de azúcar, monómeros de azúcar y ácidos; esta corriente normalmente se considera una corriente de residuos que presenta problemas de eliminación.

30 Si el ácido se pudiese separar y reciclar al proceso de CNC se reduciría el coste de operación del proceso de CNC y la descarga de las corrientes de residuos al medio ambiente. Esto requeriría que el ácido se concentrase por evaporación a su nivel original, pero si los azúcares no se separan del ácido, la concentración del ácido da lugar a la degradación de estos azúcares por deshidratación produciendo la formación de productos como el furfural y el hidroximetilfurfural y ácidos orgánicos de bajo peso molecular. Además, es posible el ensuciamiento de la zona de transferencia de calor durante la etapa de concentración de ácido debido a la caramelización del azúcar durante el proceso de evaporación.

35 La fermentación de los azúcares monoméricos en presencia de oligómeros no es un proceso fácil de realizar ya que estos últimos actúan como inhibidores de la fermentación. Los oligómeros son carbohidratos poliméricos que tienen un grado de polimerización de 2 a 10. La separación de los monómeros de azúcar de los oligómeros de azúcar es una opción deseable y atractiva que puede ser útil en la producción de otros productos de valor añadido. Los azúcares monoméricos se pueden fermentar para producir etanol. Los azúcares oligoméricos se pueden utilizar, por ejemplo, en las industrias alimentarias y farmacéuticas. Recientemente, los oligosacáridos están adquiriendo un creciente interés debido a sus beneficios nutricionales cuando se añaden como ingredientes en algunos alimentos. Se sabe que los oligómeros de celulosa (por ejemplo, celobiosa) actúan como prebióticos cuando se añaden a piensos animales. En Japón se está desarrollando la incorporación de celobiosa en fármacos médicos, alimentos, y cosméticos. Otros estudios demostraron que la administración de fructo-oligosacáridos y galactooligosacáridos puede aumentar el número de bacterias útiles en el colon mientras suprime el número de bacterias dañinas.

40 Los xilooligosacáridos se pueden utilizar como prebióticos y tienden a disminuir el riesgo de cáncer de colon. Los xilooligosacáridos se utilizan como ingredientes alimentarios y tienden a disminuir los niveles de colesterol. Se ha informado de que la leche humana puede contener al menos veintidós tipos diferentes de oligosacáridos. Estos oligosacáridos juegan un papel vital en el crecimiento infantil y el desarrollo del sistema inmunológico. Se han llevado a cabo varios estudios y han demostrado los beneficios de añadir galactooligosacáridos a los preparados para lactantes a base de leche de vaca. La incorporación de estos oligómeros de azúcar a productos lácteos y postres está aumentando en todo el mundo debido al aumento de la concienciación sobre la salud del consumidor. Los oligosacáridos también se han incorporado a cosméticos para el tratamiento de la piel (EP0591443).

45 Se ha investigado la separación de los azúcares de las soluciones de ácido en diferentes aplicaciones en la técnica anterior. Se han ideado varios enfoques tales como el intercambio iónico. La mayor parte del trabajo en la técnica anterior ha tratado con soluciones de hidrolizado de biomasa.

65

- 5 Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 5.580.389 describe la separación de ácido a partir de azúcares de la hidrólisis con ácido fuerte de la biomasa. El método implica varios pasos, como la eliminación de sílice, la descristalización, la hidrólisis, y la separación azúcar/ácido. Esta última separación se realiza usando una resina de ácido fuerte para retener los azúcares. El ácido se utiliza para regenerar la resina y obtener una solución de azúcar al 2 %.
- La patente de Estados Unidos 5.407.580 describe un método para separar ácido a partir de un componente no iónico tal como un azúcar utilizando exclusión iónica.
- 10 La patente de Estados Unidos 5.968.362 describe un método para la separación de ácido y azúcares en una etapa de hidrólisis ácida de biomasa. El proceso consiste en una resina de intercambio aniónico o un material cromatográfico de exclusión iónica para retener el ácido en el hidrolizado. Los azúcares producidos están contaminados con ácidos y metales. El autor propone un tratamiento con cal para neutralizar la solución y precipitar los metales.
- 15 La patente de Estados Unidos 5.403.604 se ocupa de la separación del azúcar de zumos con una serie de unidades de membrana que incluyen ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. Los azúcares son retenidos por la membrana de NF mientras que los ácidos tales como el ácido cítrico pasan a su través. La concentración de ácido total en la corriente de alimentación es de aproximadamente el 0,79 % en peso, mientras que el azúcar total varía del 4,3 al 14,3 %.
- 20 La patente de Estados Unidos 7.338.561 describe un proceso para la purificación de una solución acuosa que contiene azúcares, cationes multivalentes, cationes metálicos monovalentes, aniones monovalentes y aniones inorgánicos multivalentes y/o aniones de ácidos orgánicos. El proceso emplea una resina aniónica fuerte, una resina catiónica fuerte, un dispositivo de nanofiltración, una unidad de cristalización, una unidad de ósmosis inversa, y hasta dos columnas de cromatografía. Este enfoque se aplicó a un permeado de una unidad de ultrafiltración para el tratamiento de suero de la leche. El uso de todas estas unidades para llevar a cabo la separación deseada es complicado y no parece ser económicamente atractivo.
- 25 La patente de Estados Unidos 7.077.953 se ocupa de la recuperación del ácido a partir de una solución de hidrolizado obtenido después de la exposición de virutas de madera a una solución ácida. En este caso, los azúcares y el ácido estaban contaminados con algunos otros compuestos tales como lignina, metales y sólidos en suspensión. Se utiliza una unidad cromatográfica para separar la mayor parte de los azúcares del proceso de hidrólisis. Se emplea agua para eluir los azúcares que se envían a una unidad de procesamiento tal como una unidad de fermentación/destilación. La unidad cromatográfica produce una corriente de azúcar diluida que tras la fermentación produce un producto diluido que requiere más energía para concentrarse. La corriente rica en ácido del sistema cromatográfico se procesa utilizando una unidad de nanofiltración para eliminar los azúcares restantes. El autor también sugiere una segunda unidad de nanofiltración por delante de la unidad cromatográfica para concentrar los azúcares. Sin embargo, en este caso, los metales monovalentes y otros iones, tales como el cloruro y el potasio pueden acumularse en la corriente de ácido y provocar el ensuciamiento o la corrosión de las superficies metálicas durante la evaporación. Además, en un sistema de este tipo, se espera que la lignina se acumule en el concentrado o la corriente de azúcar (permeado) causando su contaminación. Los metales o la lignina presentes en los azúcares pueden inhibir la fermentación de los azúcares a otros productos valiosos tales como el etanol. El autor no trató de fraccionar aún más los azúcares.
- 30 35 40 45
- La patente de Estados Unidos 5.869.297 emplea la nanofiltración usando nanofiltros de poliamida para la separación de dextrosa. La solución de alimentación contenía sacáridos superiores, tales como disacáridos y trisacáridos.
- 50 La patente de Estados Unidos 7.008.485 describe el uso de la nanofiltración para separar unos de otros varios compuestos de masa molar pequeña. El enfoque incluye la separación de azúcares de pentosa de los azúcares de hexosa, la separación de la maltosa de maltotriosa, y la recuperación de xilosa a partir de licor agotado. Antes del nanofiltro pueden ser necesarias una o más etapas de pretratamiento, tales como intercambio iónico, ultrafiltración, cromatografía, concentración, ajuste del pH, filtración, dilución y cristalización. Puede ser necesaria cualquier combinación de estas unidades aguas abajo en el proceso de nanofiltración para una separación adicional.
- 55 En la técnica anterior no se hizo ningún intento por separar el ácido de los azúcares y oligómeros de azúcar de monómeros de azúcar. El ácido agotado de una planta de CNC es mucho más puro que una corriente de producto hidrolizado de biomasa típica ya que la materia prima de partida es pasta blanqueada que prácticamente no contiene lignina y metales. Además, el intercambio iónico utiliza productos químicos para regenerar la resina y da corrientes diluidas. Por lo tanto, este enfoque puede ser económicamente menos atractivo en comparación con el uso de membranas, especialmente en el caso de la producción de CNC en el que el ácido agotado es más puro que una corriente de hidrolizado de biomasa. Un conjunto de dos unidades de nanofiltración, que tiene membranas con diferentes umbrales de pesos moleculares, es suficiente para fraccionar el ácido agotado en monómeros de azúcar, oligómeros de azúcar y ácido. Normalmente los oligómeros tienen un grado de polimerización de 2 o superior. Por lo tanto, la separación de los oligómeros de los monómeros requiere una membrana más abierta que la utilizada para
- 60 65

la separación de azúcar/ácido. Este enfoque es mucho más viable económicamente en comparación con los procesos mencionados anteriormente en los que se requieren varias unidades de separación.

Divulgación de la invención

Esta invención pretende proporcionar un proceso para el fraccionamiento de un licor de residuos acuoso, especialmente un licor de residuos acuoso formado en la producción de celulosa nanocristalina (CNC) en ácidos y azúcares monoméricos y oligoméricos. El ácido se puede reciclar en el proceso de CNC mientras que los monómeros de azúcar y los oligómeros de azúcar se pueden usar en la producción de otros productos de valor añadido.

Esta invención también busca proporcionar un proceso para producir CNC.

Además, esta invención pretende proporcionar una mejora en un proceso para producir CNC por hidrólisis ácida de la pasta de madera blanqueada.

La invención es como se define en las reivindicaciones y se refiere a un proceso para la producción que comprende CNC:

la hidrólisis ácida de la pasta de madera blanqueada;
la recuperación de CNC a partir de dicha hidrólisis;
la recuperación de un licor de residuos acuoso de dicha hidrólisis, dicho licor de residuos acuoso que contiene ácido y azúcares derivados de dicha hidrólisis de la celulosa blanqueada;
el sometimiento de dicho licor de residuos acuoso a un proceso de la invención, concentrando dicho permeado acuoso en dicha nanomembrana a una solución de ácido acuoso que tiene una concentración adecuada para la hidrólisis ácida de la pasta de madera blanqueada, y reciclar dicha solución de ácido acuoso como suministro de ácido a dicha hidrólisis ácida.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un diagrama de flujo que ilustra el fraccionamiento de la corriente de licor residual de una planta de CNC en oligómeros de azúcar, monómeros de azúcar, y ácido. La separación del ácido de los azúcares se consigue primero utilizando una unidad de nanofiltración. Los oligómeros se separan de los monómeros mediante una segunda unidad de membrana. El ácido se concentra y se recicla a la planta de CNC;

La FIG. 2 es un diagrama de flujo de una opción alternativa para el fraccionamiento del licor residual de una planta de CNC. Los oligómeros de azúcar se separan primero de la mezcla de monómero de azúcar/ácido usando una unidad de membrana. El ácido se separa entonces de los azúcares monoméricos por nanofiltración. El ácido se concentra y se recicla a la planta de CNC.

Descripción detallada de la invención con referencia a los dibujos

La producción de CNC se describe en particular en este documento por referencia al uso de ácido sulfúrico, pero se pueden emplear otros ácidos, especialmente ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico.

Durante la producción de CNC con pasta blanqueada, se obtiene una corriente de residuos que contiene ácido sulfúrico y azúcares. Se utiliza la nanofiltración para separar el ácido de los azúcares. Se encontró que la mayor parte del ácido se puede recuperar. El contenido de azúcar restante en la corriente de ácido separado era solo un pequeño porcentaje del contenido de azúcar inicial. El ácido así se puede concentrar y reciclar al proceso de producción de CNC mientras que los azúcares monoméricos se pueden utilizar para la producción de otros productos útiles tales como etanol, sorbitol, ácido succínico, y hidroximetilfurfural. Los azúcares oligoméricos se pueden emplear en las industrias alimentarias o farmacéuticas.

La corriente de ácido separado está sustancialmente libre de los azúcares, mediante el cual se pretende que el contenido de azúcares sea suficientemente bajo para que el contenido de azúcar no interfiera con la aceptabilidad de la corriente de ácido separado como fuente de ácido, después de la concentración apropiada, para el proceso de producción de CNC. Normalmente, la corriente de ácido separado de la unidad de nanofiltración debe tener una relación de azúcar a ácido de menos del 0,8 %, más generalmente menos del 0,5 % y, preferentemente, no más de aproximadamente el 0,3 %, en peso. La primera etapa del proceso de producción de CNC implica moler la pasta blanqueada a e partículas de menos de 1 mm de tamaño. A continuación se añade ácido sulfúrico concentrado a las partículas de celulosa a 45-65 °C. El sistema se deja reaccionar, con agitación mecánica, durante aproximadamente 25 minutos. Entonces se añade una cantidad significativa de agua para diluir el ácido y detener la reacción. Durante una etapa de filtración, el CNC se concentra y se separa del ácido y los azúcares. La solución de licor agotado/ácido de esta etapa contiene principalmente ácido sulfúrico y azúcares.

Los azúcares en el ácido agotado son una mezcla de monómeros y oligómeros. La separación de los monómeros y oligómeros es beneficiosa ya que puede dar lugar a la producción de productos de valor añadido. La FIG. 1 muestra un ejemplo de la separación del ácido agotado en ácido, monómeros y oligómeros usando dos unidades de filtración de membrana. La corriente de alimentación de ácido agotado 1 de una planta de CNC 400 se alimenta primero a una unidad de nanofiltración 100, donde una corriente de ácido 3 se separa de los azúcares. La corriente de ácido 3 se puede concentrar por evaporación 300, por ejemplo, a la concentración deseada, normalmente entre el 50 y el 70 % en peso, y se suministra como una corriente de reciclaje 4 para su reutilización en la planta de fabricación de CNC 400. También se pueden emplear otras combinaciones de unidades de concentración. Una corriente 2 de azúcares oligoméricos y monoméricos de la unidad de nanofiltración 100 se alimenta a una segunda unidad de membrana 200 donde una corriente de monómeros de azúcar 5 se separa de los oligómeros de azúcar que forman una corriente 6. Si es necesario, es posible el fraccionamiento adicional de los oligómeros en la corriente 6.

La nanomembrana de la segunda unidad de filtración 200 tiene tamaños de poro más grandes que los de la primera unidad 100 puesto que los azúcares oligoméricos son más grandes que los azúcares monoméricos. Normalmente los oligómeros tienen un grado de polimerización mayor de 2. Por lo tanto, una unidad de membrana con el umbral de peso molecular apropiado (más grande que el que se menciona a continuación en el ejemplo) es capaz de separar los azúcares monoméricos de los azúcares oligoméricos.

Con el fin de mejorar la concentración final de los monómeros y oligómeros de azúcar, parte de la corriente 2 procedente de la unidad de nanofiltración 100 se puede reciclar como corriente de concentrado 7 y se mezcla con la corriente de alimentación 1 a la unidad 100. De manera similar, para aumentar aún más la concentración de oligómero en el producto final, parte de la corriente 6 de la segunda unidad de filtración 200 se puede reciclar como corriente de concentrado 8 a la unidad de entrada 200 de la corriente 2.

La FIG. 2 muestra una segunda disposición para la separación de la invención. En este caso, se puede utilizar primero una unidad de nanofiltración 200 para el tratamiento de la corriente de alimentación de ácido agotado 1 de la planta de CNC 400 y aislar una corriente 6 de oligómeros de azúcar de una corriente 12 del ácido agotado y los monómeros de azúcar. Se puede emplear una segunda unidad de filtración 100 para la separación del ácido y los monómeros de azúcar de la corriente 12 como corriente de ácido 3 y corriente 5 de monómeros de azúcar. Los monómeros de azúcar de la corriente 5, por ejemplo, se pueden fermentar para producir etanol con una alta eficacia, sin la interferencia de los oligómeros de azúcar que se sabe que actúan como inhibidores cuando están presentes durante la fermentación de monómeros de azúcar.

La corriente 6 de oligómero de azúcar se puede utilizar para producir una amplia gama de productos químicos para la industria alimentaria, farmacéutica y de fabricación de papel.

Los enfoques anteriores se aplican a soluciones de residuos que contienen azúcares (en forma de monómeros y oligómeros) y ácido sulfúrico o clorhídrico u otros ácidos.

El ácido en la corriente 3 se concentra en la unidad 300, normalmente a una concentración de entre el 50 y el 70 % en peso, y se recicla en la corriente 4 a la planta de CNC 400.

Con el fin de mejorar la concentración de monómero de azúcar, parte de la corriente 5 se recicla como corriente 17 a la corriente 12 a la unidad 200. De manera similar, una parte de la corriente 6 se puede reciclar como corriente 8 a la corriente 1 para mejorar la concentración de oligómeros de azúcar presentes en la corriente 6.

La nanomembrana se selecciona de manera que permita la migración a su través de los iones del ácido como permeado acuoso, mientras que el paso de los azúcares se ve esencialmente obstaculizado o impedido. La nanomembrana tiene nanoporos que permiten el paso de los pequeños iones del ácido, pero no permiten el paso de las moléculas de azúcar más grandes.

Una membrana adecuada para la unidad de nanofiltración tiene un umbral de peso molecular (MWCO) de aproximadamente 200 y de este modo separa el ácido (el PM del ácido sulfúrico es 98) de los azúcares que tienen pesos moleculares de aproximadamente 200 o superior (el PM de la glucosa es 180). Además, el PM es solo un factor, y la orientación o disposición espacial de la molécula de azúcar también es un factor que puede impedir que un azúcar pase a través de los poros de la nanomembrana; las asociaciones de unión débiles entre monómeros de azúcar también pueden impedir que un azúcar pase a través de los poros de la nanomembrana. Así que a pesar de que la glucosa tiene un PM de 180 no migra con el ácido a través de una membrana que tiene un umbral de PM de aproximadamente 200.

En primer lugar el ácido tiene cationes H^+ que son de pequeño tamaño y estos puede pasar fácilmente a través de la membrana arrastrando los aniones (HSO_4^- , SO_4^{2-}) para mantener la neutralidad eléctrica de la solución.

Los azúcares oligoméricos (el componente principal de los azúcares) tienen un PM mayor que 200, y normalmente de al menos aproximadamente 360 y son rechazados por la membrana. Por supuesto, otros factores distintos del

tamaño pueden afectar a las separaciones utilizando nanofiltración; por lo tanto, no es fácil que alguien experto en la técnica pueda predecir el resultado de dichas separaciones.

La separación de azúcares monoméricos de oligómeros de azúcar en la FIG. 1 se consigue con la unidad de nanofiltración 200 que tiene un PM umbral intermedio con los PM de los monómeros de azúcar y los oligómeros de azúcar, lo que permite el paso de los monómeros de azúcar. Esta misma unidad 200 en la realización de la FIG. 2 permite el paso del ácido, así como de los monómeros de azúcar, con lo cual el ácido y los monómeros de azúcar se separan como el permeado de los oligómeros de azúcar, en una primera etapa, y a continuación el ácido se separa de los monómeros de azúcar, en una segunda etapa, por la unidad de nanofiltración 100.

El contenido de azúcar en la corriente de ácido es una pequeña fracción del contenido inicial de la alimentación, por ejemplo aproximadamente el 3 %. Se podría reducir con otra unidad de filtración, pero esto es innecesario y haría que el proceso fuese menos atractivo económicamente. Sorprendentemente, a estos bajos niveles de azúcar, no se encuentran problemas cuando el ácido se concentra hasta un nivel satisfactorio para su uso en la hidrólisis ácida de la pasta de madera blanqueada para formar CNC. Por otra parte los azúcares en el ácido no se pierden ya que el ácido se recicla a la planta de CNC.

En particular, el ácido que se recupera como permeado se concentra hasta una concentración del 60 % al 68 %, en peso, más especialmente aproximadamente al 64 %, en peso, de modo que sea adecuado para la hidrólisis ácida de la pasta de madera blanqueada para formar CNC.

En particular se encontró sorprendentemente que al bajo contenido de azúcar, los azúcares no precipitan y provocan el ensuciamiento durante el proceso de evaporación para concentrar la corriente de ácido separado al nivel de concentración necesario para su uso en la hidrólisis ácida de la pasta de madera blanqueada para formar CNC. Al mismo tiempo, el proceso de la invención tiene la ventaja de que permite la recuperación de los azúcares como productos de valor, más especialmente un producto de valor de azúcar monomérico y un producto de valor de azúcar oligomérico separada.

Otros enfoques para separar el ácido y los azúcares pueden incluir: intercambio iónico, filtración por membrana y cromatografía. El coste y consumo de energía de estos procesos depende de la carga de alimentación de partida. La corriente de CNC está limpia (sin sólidos en suspensión, sin metales, sin lignina); por lo tanto, la separación de membrana representa un enfoque rentable.

El ácido separado se recicla a la planta de CNC siempre que el contenido de azúcar sea bajo. Se ha encontrado que con una nanomembrana el contenido de azúcar en el ácido es constante y bajo.

Los azúcares que se encuentran en este licor agotado son una mezcla de monómeros y oligómeros de arabinosa, galactosa, glucosa, xilosa y manosa. La Tabla I presenta un ejemplo de la composición de ácido agotado en términos de azúcares y ácido sulfúrico después de la producción de CNC a partir de una pasta blanqueada de madera blanda. La glucosa es el azúcar principal encontrado en el hidrolizado ácido de celulosa como se ve en la Tabla I. En esta muestra particular, aproximadamente el 38 % de los azúcares están en la forma monomérica mientras que el resto están en la forma oligomérica. La concentración de ácido en esta muestra particular era de 71,5 g/l. Por lo tanto, la concentración de ácido era de aproximadamente el 7 % en peso, mientras que el contenido de azúcar era de aproximadamente el 0,5 % en peso.

Tabla I. Composición de ácido agotado en CNC

Muestras (g/l)	Arabinosa (g/l)	Glucosa (g/l)	Xilosa (g/l)	Manosa (g/l)	Azúcares totales (g/l)	H ₂ SO ₄ , g/l
Alimentación	0,045	4,177	0,815	0,563	5,6	71,5
Monómeros	0,041	0,95	0,852	0,294	2,14	

El ácido sulfúrico tiene un peso molecular de aproximadamente 98 mientras que los azúcares tienen un peso molecular de aproximadamente 180 (para la glucosa). En este caso particular, la separación implicaba principalmente la eliminación del ácido sulfúrico de la solución de azúcar. Nuestro objetivo era recuperar la mayor cantidad de ácido posible con una concentración tan baja de azúcar en ella como sea posible, de modo que durante la etapa de concentración de ácido (evaporación) los azúcares no caramelizasen en el evaporador.

Se seleccionó la membrana de nanofiltración SelRO® MPF-34, de Koch Membrane Systems, que tiene un umbral de peso molecular de aproximadamente 200 Dalton debido a que es estable en un amplio rango de pH. Generalmente, la temperatura de la corriente que contiene ácido/azúcar oscila de 40 a 65 °C. La solución se calentó a 45 °C y se puso en un sistema de membrana de celdas de laboratorio. La membrana tenía un área de superficie de aproximadamente 28 cm². Se aplicó una presión constante de aproximadamente 420 psig. La unidad puede procesar aproximadamente 500 ml de solución. El filtrado que sale de la celda se recogió en un matraz separado. El concentrado se hace circular en el compartimiento superior de la unidad de filtración. La corriente inicial a través de la membrana de nanofiltración fue 32 l/mh (litros/m²/hora) y disminuyó ligeramente a medida que se concentran los azúcares. Bajo las mismas condiciones y utilizando la misma membrana de nanofiltración, los flujos de membrana,

en el caso del ácido agotado procedente de una planta de CNC, son mucho más altos que los obtenidos a partir del tratamiento de una corriente de hidrólisis de biomasa típica en un factor de 2.

5 Al final del experimento, la unidad se detuvo y se analizaron las muestras. Los resultados de este ensayo de laboratorio se presentan en la Tabla II. Aproximadamente el 82 % del ácido sulfúrico inicial se recuperó en la solución de permeado. La mayor recuperación de ácido es posible aumentando el factor de concentración. Al usar nanofiltración, los azúcares se concentraron mientras que en el caso de una separación cromatográfica, se diluyen. Solo el 3 % de la cantidad inicial de azúcar se encuentra en la corriente de ácido sulfúrico. Se pueden utilizar otras
10 membranas de nanofiltración poliméricas e inorgánicas para lograr esta separación. La separación de los azúcares oligoméricos a partir de azúcares monoméricos requerirá una membrana con tamaño de poro superior a 200 Dalton.

Aproximadamente 100 ml del permeado, que tiene una concentración de ácido sulfúrico de aproximadamente 66,6 g/l (o el 6,66 % en peso), se concentró por evaporación hasta un volumen de aproximadamente 8 ml. La solución final tenía una concentración de ácido de aproximadamente 725 g/l (> 60 % en peso). No precipitación relacionada con el azúcar fue visto durante o después de la etapa de concentración de ácido. La concentración de ácido utilizado en el proceso de producción de CNC es de aproximadamente el 60 % en peso. Así, el ácido recuperado se puede utilizar en este proceso sin ninguna preocupación por los problemas de ensuciamiento sobre las superficies del evaporador relacionados con el azúcar.
15

Tabla II. Separación de azúcar y ácido usando una membrana de nanofiltración

Muestras (g/l)	Arabinosa (g/l)	Glucosa (g/l)	Xilosa (g/l)	Manosa (g/l)	Azúcares totales (g/l)	H ₂ SO ₄ , g/l
Alimentación	0,045	4,177	0,815	0,563	5,6	71,5
Permeado		0,13	0,0411	0,017	0,2	66,6

20 En la presente invención, no hay necesidad de usar la unidad cromatográfica ya que una única etapa de nanofiltración produce una separación sorprendentemente buena de los azúcares del ácido. Además, la etapa de nanofiltración produjo una corriente concentrada de azúcar, que es deseable para la fermentación, que está libre de inhibidores de la fermentación tales como la lignina y metales.
25

En la técnica anterior no se hace referencia sobre el uso de la nanofiltración para fraccionar la corriente de ácido agotado de la producción de celulosa nanocristalina en monómeros, oligómeros y ácido. Así, la técnica anterior no sugiere la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir celulosa nanocristalina (CNC) que comprende:

5 la hidrólisis ácida de pasta de madera blanqueada;
la recuperación de CNC a partir de dicha hidrólisis;
la recuperación de un licor de residuos acuoso de dicha hidrólisis, conteniendo dicho licor de residuos acuoso
ácido y azúcares derivados de dicha hidrólisis de pasta de madera blanqueada, comprendiendo dichos azúcares
una fracción de azúcar monomérico y una fracción de azúcar oligomérico;
10 la separación de dicho licor de residuos acuoso en fracciones discretas de ácido acuoso, azúcares monoméricos
y azúcares oligoméricos con un par de membranas discretas; comprendiendo dicha separación:

a)

15 i) poner en contacto dicho licor con un primer lado de una nanomembrana de dicho par selectivo para el
paso del ácido inorgánico;
ii) recuperar un permeado acuoso que contiene dicho ácido inorgánico en un segundo lado de dicha
nanomembrana opuesto a dicho primer lado y recuperar dichos azúcares en un material no permeado de
dicha nanomembrana en dicho primer lado; teniendo dicho permeado acuoso un contenido residual de
20 azúcares en una proporción de menos del 0,8 % en peso de azúcares a ácido; y
iii) poner en contacto dicho material no permeado con un primer lado de una membrana de dicho par
selectivo para dicha fracción de azúcar monomérico, recuperar un permeado acuoso que contiene dicha
fracción de azúcar monomérico en un segundo lado de dicha membrana opuesto a dicho primer lado, y
recuperar dicha fracción de azúcar oligomérico como material no permeado de dicha membrana en dicho
25 primer lado de dicha membrana; o

b)

30 i) poner en contacto dicho licor con un primer lado de una membrana de dicho par selectivo para el paso
de dicho ácido y dicha fracción de azúcar monomérico;
ii) recuperar un permeado que comprende dicho ácido y dicha fracción de azúcar monomérico en un
segundo lado de dicha membrana opuesto a dicho primer lado; y recuperar dicha fracción de azúcar
oligomérico como material no permeado en dicho primer lado de dicha membrana; y
35 iii) poner en contacto dicho permeado que comprende dicho ácido y dicha fracción de azúcar
monomérico con un primer lado de una nanomembrana de dicho par selectivo para el paso del ácido
inorgánico; y recuperar un permeado acuoso que contiene dicho ácido inorgánico en un segundo lado de
dicha membrana opuesto a dicho primer lado, teniendo dicho permeado acuoso un contenido residual de
azúcares en una proporción de menos del 0,8 % en peso de azúcares a ácido;

40 concentrar dicho permeado acuoso que contiene dicho ácido inorgánico y azúcares residuales de dicha
nanomembrana, sin la precipitación de azúcares o ensuciamiento durante dicha concentración, a una solución
ácida acuosa que tiene una concentración de ácido del 50 % al 70 % en peso para la hidrólisis ácida de pasta de
madera blanqueada en la producción de CNC y reciclar dicha solución acuosa ácida como un suministro de
45 ácido a dicha hidrólisis ácida para la producción de CNC.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la recuperación de dichos azúcares como
productos de valor añadido que comprenden un producto de valor añadido de azúcar monomérico y un producto de
valor añadido de azúcar oligomérico.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicha separación es por a).

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicha separación es por b).

5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho ácido inorgánico es
ácido sulfúrico.

6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el permeado acuoso
recuperado que contiene dicho ácido inorgánico que tiene un contenido residual de azúcares tiene una proporción
de menos del 0,5 % en peso de azúcares a ácido.

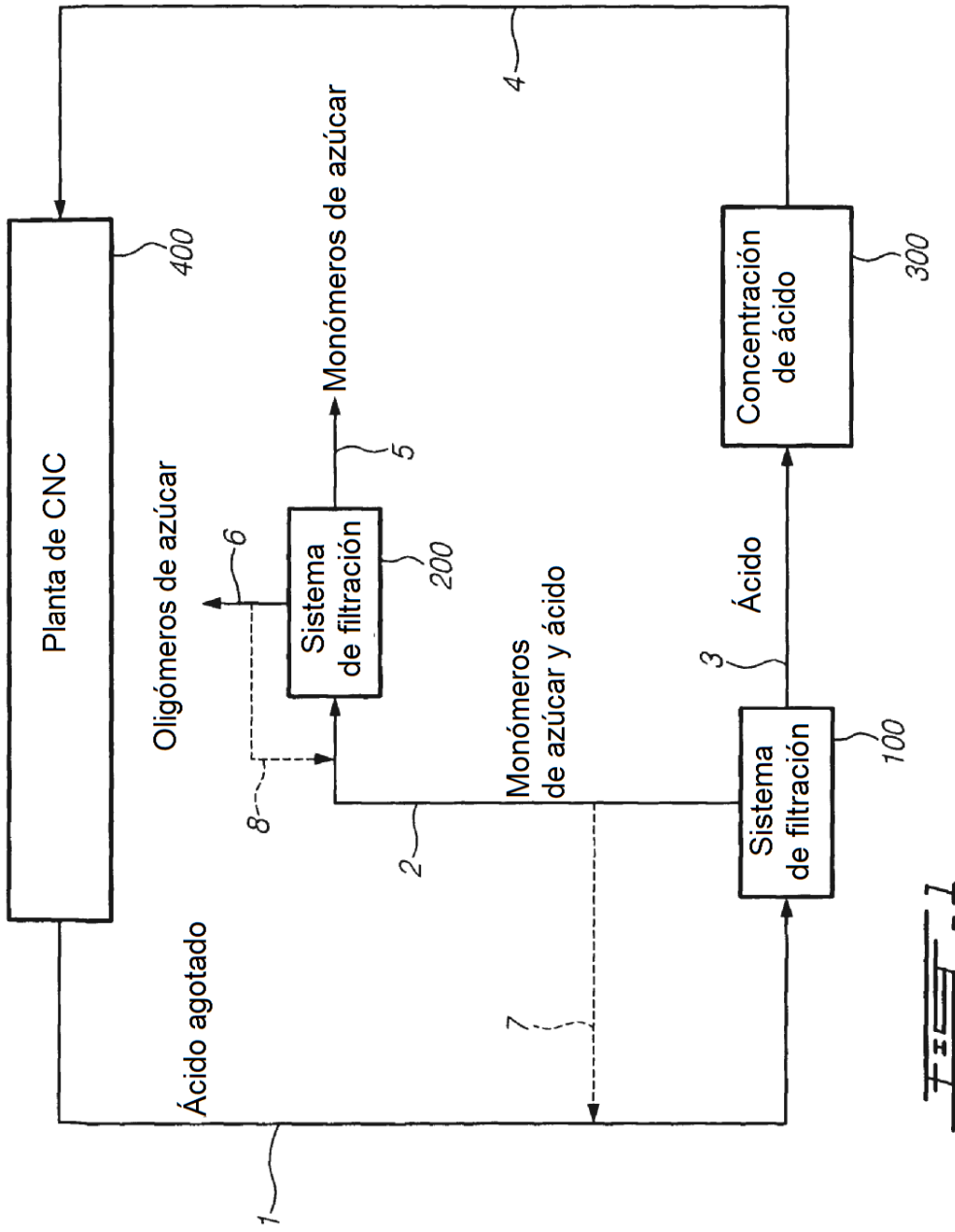


FIG. 1

