

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 887**

51 Int. Cl.:

C13B 20/12 (2011.01)

C13B 20/14 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2006 PCT/NL2006/000081**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.08.2006 WO06088360**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2006 E 06716624 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 1856299**

54 Título: **Método para extraer azúcar a partir del jugo de azúcar**

30 Prioridad:

16.02.2005 EP 05075374

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

12.02.2020

73 Titular/es:

**STICHTING WAGENINGEN RESEARCH (100.0%)
Droevendaalsesteeg 4
6708 PB Wageningen, NL**

72 Inventor/es:

**VENTE, JOHAN, ALEXANDER;
BUSSMANN, PAULUS, JOSEPHUS,
THEODORUS;
BOON, MONIEK, AFRA y
DE HAAN, ANDRÉ, BANIER**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 741 887 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

Método para extraer azúcar a partir del jugo de azúcar.

5 Campo de la invención

La invención se refiere a métodos para extraer azúcar de licores de azúcar mediante procesos continuos y a métodos para purificar jugos de azúcar usando agentes de adsorción. Más en particular, la presente invención se refiere a métodos para la purificación de azúcares a partir de jugos de remolacha azucarera en bruto mediante concentración cromatográfica y a dispositivos para su uso en tales métodos.

Antecedentes de la invención

La producción de azúcar a partir de la remolacha azucarera es un proceso continuo que requiere mucha energía y requiere grandes cantidades de agua. Los métodos de extracción de azúcar de fuentes naturales de azúcar, como la remolacha azucarera, la caña de azúcar, generalmente implican el corte del material vegetal y "penetrar" el material cortado con agua caliente. La solución de azúcar resultante se combina con un jugo que resulta de presionar el material vegetal agotado para formar el jugo crudo o el licor de azúcar. Este jugo crudo contiene muchas impurezas orgánicas e inorgánicas que no son azúcar, incluyendo sustancias derivadas de plantas, incluidos sólidos tanto disueltos como no disueltos, que no sean sacarosa. Antes de que pueda usarse para la producción de azúcar, estas impurezas deben eliminarse al menos parcialmente, ya que la cristalización adecuada del azúcar se ve afectada considerablemente por el grado de impureza del jugo crudo. El proceso convencional para eliminar las impurezas que no son azúcar se conoce como encalado y carbonatación y se basa en la coprecipitación del carbonato de calcio. El carbonato de calcio se produce añadiendo cal y CO₂ al jugo crudo. La cal precipitada y las impurezas sin azúcar se filtran, la concentración de calcio se reduce aún más mediante descalcificación utilizando tecnología de intercambio iónico. La siguiente etapa del proceso es la concentración del jugo en un evaporador de múltiples etapas para elevar el contenido de azúcar de aproximadamente 10-16 % en peso a aproximadamente 60-70 % en peso. Para la cristalización, el jarabe se concentra aún más en un jugo espeso hirviendo en condiciones que permitan la cristalización. Los cristales resultantes se separan del licor madre por centrifugación, tras lo cual los cristales se secan con aire caliente antes de almacenarse y/o envasarse.

Como tal no es factible cristalizar toda la sacarosa en el jugo espeso como producto de azúcar comercialmente aceptable. Se pierde una gran cantidad de azúcar en un desecho llamado "melaza". Esta ineficiencia se debe en gran parte a la realidad de que los procedimientos de "purificación" por encalado y carbonatación en realidad eliminan solo una pequeña porción de la no sacarosa del jugo. La presencia de no sacarosa residual en el jugo espeso interfiere significativamente con la eficiente cristalización y recuperación de la sacarosa debido a los efectos inherentes de la cristalización y la solubilidad.

Por lo tanto, los métodos de la técnica anterior para purificar el licor de azúcar y concentrar el azúcar sufren por el hecho de que son procesos complejos de múltiples etapas que consumen grandes cantidades de agua y energía (aproximadamente 15 metros cúbicos (m³) de agua y 28 kilovatios-hora (kWh) de energía por tonelada métrica de remolacha), piedra caliza (aproximadamente 3 % en base a la remolacha) y coques (0,2 % en base a la remolacha). Los métodos producen cantidades sustanciales de productos de desecho (p. ej., precipitado de carbonato de calcio o "lodo") y dan como resultado importantes emisiones al aire, a la vez que resultan solamente en una pureza limitada del jugo fino y, por lo tanto, requieren esquemas de recristalización complejos. En conjunto, los métodos de la técnica anterior son costosos e ineficientes.

El documento US 5,466,294 describe una mejora del proceso para purificar el jugo crudo obtenido de la remolacha azucarera, descrito anteriormente. El proceso implica someter el jugo crudo a un procedimiento de separación cromatográfica usando una resina de intercambio iónico. Aunque este proceso se basa en resinas de intercambio iónico, la separación entre sacarosa y no sacarosa se basa en la exclusión de iones en lugar de intercambio de iones. La exclusión de iones se basa en el hecho de que las especies cargadas (cationes o aniones) se difunden en la matriz de intercambio iónico con mayor dificultad que las pequeñas moléculas neutras tal como los disacáridos o los monosacáridos. El proceso divulgado en el documento US 5,466,294, sin embargo, tiene la desventaja de que el jugo de azúcar se diluye y, en consecuencia, deben eliminarse grandes cantidades de agua, lo que requiere cantidades sustanciales de energía, lo que hace que sea poco económico. Además, requiere ablandar el zumo de azúcar.

El documento US 4,968,353 describe otro método para refinar el licor de azúcar por la cristobalita mineral y una resina de intercambio iónico. La cristobalita exhibe propiedades adsorbentes específicas para varias sustancias coloidales o suspendidas, mientras que la resina de intercambio iónico exhibe propiedades decolorantes y desaladoras con respecto a colorantes y sales. Al combinar el refinado por cristobalita y el refinado por la resina de intercambio iónico, se proporciona un sistema de refinado de azúcar. El proceso divulgado en el documento US 4,968,353 se basa en el intercambio iónico, que tiene una seria desventaja de que el proceso necesita ácidos y bases para regenerar las resinas de intercambio iónico.

El documento US 3,044,904 describe un método que separa la levulosa de la dextrosa, usando una resina de intercambio catiónico. Sin embargo, este documento no enseña ni sugiere que la desorción de carbohidratos de un adsorbente que tiene grupos hidrocarburos insaturados expuestos en su superficie se pueda promover al elevar la temperatura.

5 Resumen de la invención

Los presentes inventores han encontrado ahora un método para purificar azúcares del jugo de remolacha crudo que no presenta las desventajas de los métodos de la técnica anterior. El método presentado en la presente descripción se basa en el principio de adsorción y desorción.

10

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un método para extraer un carbohidrato a partir de un jugo de carbohidrato, preferentemente un jugo de carbohidratos crudo, el método comprende las etapas de:

15

a) proporcionar un adsorbente que tiene grupos hidrocarburos insaturados expuestos en su superficie (interna) en donde dichos grupos son capaces de adsorber un carbohidrato a la superficie del adsorbente por interacción CH/π , y opcionalmente además por enlace de hidrógeno;

b) poner en contacto el jugo de carbohidratos con el adsorbente en condiciones bajo las cuales el carbohidrato se adsorbe al adsorbente por interacción CH/π , y opcionalmente además por enlaces de hidrógeno, y

20

c) desorber el carbohidrato del adsorbente, en donde la etapa b) se realiza a una primera temperatura baja y la etapa c) se realiza a una segunda temperatura más alta, en donde la diferencia entre la primera y la segunda temperatura es preferentemente entre 10 y 100 °C.

25

En una modalidad preferida de un método de este tipo, el carbohidrato se selecciona del grupo que consiste en un monosacárido, un disacárido, un oligosacárido, un monosacárido reducido, un disacárido reducido, un oligosacárido reducido y sus mezclas.

30

En otra modalidad preferida del método, el adsorbente es un material poroso, un material de tipo gel o un material de tipo monolítico (es decir, fabricado como una sola estructura). Más preferentemente, el adsorbente es un material poroso. Preferentemente, los poros en el material tienen un tamaño de poro de entre 8 nm y 10 μm , preferentemente entre 8 nm y 50 nm, y el material adsorbente poroso tiene preferentemente un volumen de poro, V_{poro} , en el intervalo de entre 0,1 y 5 cm^3/g , más preferentemente en el intervalo de entre 0,4 y 3 cm^3/sol .

35

Preferentemente, el material del adsorbente se proporciona en forma de partículas, preferentemente las partículas que tienen un diámetro medio entre 50 μm y 500 μm .

40

En otra modalidad preferida de un método de este tipo, el adsorbente tiene un área superficial (interna) en un intervalo de entre 100 y 1500 m^2/g , preferentemente de entre 500-1500 m^2/g .

Aún en otra modalidad preferida de un método de la invención, los grupos hidrocarburos insaturados son olefinas. Preferentemente, las olefinas son grupos hidrocarburos insaturados de cadena lineal seleccionados del grupo que consiste en vinilo, alilo, butenilo, hexenilo, pentenilo, isopreno y sus combinaciones. Los grupos hidrocarburos de cadena lineal son más preferentemente grupos vinilo. Un polivinilo forma un material adsorbente (superficie) muy adecuado.

45

En otra modalidad preferida de tal método, los grupos hidrocarburos insaturados son grupos cicloalqueno.

En otra modalidad preferida de un método de la invención, los grupos hidrocarburos insaturados comprenden sistemas conjugados, preferentemente grupos hidrocarburos aromáticos, más preferentemente grupos estireno o fenilo. Un poliestireno forma un material adsorbente (superficie) muy adecuado.

50

En un método de la invención, la etapa c) comprende preferentemente el uso de agua caliente como líquido de desorción.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un aparato para extraer un carbohidrato a partir de un jugo de carbohidratos crudo, el aparato comprende:

55

a) un adsorbente que tiene grupos hidrocarburos insaturados expuestos en su superficie en donde los grupos son capaces de adsorber un carbohidrato a la superficie del adsorbente por interacción CH/π ;

b) medios para poner en contacto el jugo de carbohidratos crudo con el adsorbente en condiciones en las que el carbohidrato se adsorbe al adsorbente por interacción CH/π , y

60

c) medios para desorber el carbohidrato del adsorbente aumentando la temperatura del complejo carbohidrato-adsorbente.

Las diversas modalidades previstas en el aspecto relacionado con el aparato son las mismas que las del método, es decir, las características adsorbentes del aparato son preferentemente las descritas anteriormente en el método.

65

Un aparato de acuerdo con la presente descripción comprende medios para desorber el carbohidrato del adsorbente aumentando la temperatura del complejo adsorbente-carbohidrato. En una modalidad, los medios pueden comprender

medios de calentamiento en el adsorbente y/o medios de calentamiento en la pared de una columna que comprende el adsorbente. En una modalidad alternativa, los medios para desorber el carbohidrato del adsorbente comprenden una fuente de líquido de desorción, en donde la fuente de líquido de desorción tiene medios para calentar el líquido de desorción a la segunda temperatura como se describe en la presente descripción y en donde el aparato comprende además medios para contactar el líquido de desorción con el adsorbente. Por ejemplo, los medios para poner en contacto el líquido de desorción con el adsorbente pueden comprender un sistema de flujo de fluido cuyo sistema está en un extremo conectado a la fuente de líquido de desorción y en otro extremo en contacto con el adsorbente. El contacto con el adsorbente puede proporcionarse, por ejemplo, en forma de un paso de entrada de fluido conectado a una columna que comprende el adsorbente. El aparato opcionalmente comprende además medios de control de fluido, tales como bombas y válvulas.

Un aparato como el descrito puede combinarse con otros aparatos similares para formar una serie de aparatos. Por ejemplo, una serie de aparatos de este tipo puede formar parte de un sistema de lecho móvil simulado (SMB).

15 Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra un dibujo esquemático del método general convencional (técnica anterior) para la producción de sacarosa (azúcar) a partir de remolacha azucarera.

La Figura 2 muestra un diagrama de bloques de un proceso de recuperación de carbohidratos de acuerdo con la presente invención.

La Figura 3 muestra un diagrama de bloques de un proceso de refinación de azúcar de remolacha, que incorpora el método de la presente invención y, en particular, las etapas del proceso como se describe con más detalle en la descripción y en la Figura 2.

25 Descripción detallada de la invención

I. Definiciones

El término "interacción", como se usa en la presente descripción, se refiere en particular a la interacción CH/ π (también conocida comúnmente como interacción CH/ π) entre un resto carbono-hidrógeno (por ejemplo, un grupo CH de un carbohidrato) y un sistema de electrón π (π) en una molécula de superficie del adsorbente. La interacción CH/ π es una fuerza molecular atractiva débil que se produce entre los grupos CH y los sistemas- π y se describe con más detalle en Nihio y otros, (1995) Tetrahedron 51: 8665-701 y en The CH/ π Interaction, Nishio M, Hirota M, Umezawa Y (Eds.) John Wiley & Sons, Nueva York, 1998. El término "interacción" también se refiere a la interacción aromática (también conocida como interacción de transferencia-carga o interacción π - π), que es la interacción no covalente entre compuestos orgánicos que contienen restos aromáticos. Las interacciones π - π son causadas por la superposición intermolecular de los orbitales p en los sistemas conjugados π , por lo que se vuelven más fuertes a medida que aumenta el número de electrones π . El enlace dativo de transferencia de carga (CT) implica la transferencia de un electrón desde el orbital molecular ocupado más alto del compuesto donante (grupo del sistema de electrones π) al orbital molecular desocupado más bajo del aceptor (grupo CH del carbohidrato), y la formación de un enlace covalente débil por los electrones no apareados.

El término "electrón π " o "electrón π " se define en la presente como un electrón de un enlace π . Los enlaces π (o enlaces π) son enlaces químicos con un solo plano nodal que contiene el segmento de línea entre dos especies atómicas unidas. Los átomos con enlaces dobles o enlaces triples tienen un enlace sigma y el resto son generalmente enlaces π . Los enlaces π resultan de la superposición orbital paralela: los dos orbitales combinados se encuentran longitudinalmente y crean enlaces más difusos que los enlaces sigma. Los electrones en los enlaces π se denominan electrones π . Los enlaces π se denominan detrás de la letra griega " π ", como en los orbitales p, ya que la simetría orbital del enlace π es la misma que la del orbital p (cuando se observa en el eje del enlace). Los orbitales p generalmente participan en este tipo de unión. Sin embargo, los orbitales d e incluso los enlaces sigma pueden participar en el enlace π . Los enlaces π son usualmente más débiles que los enlaces sigma porque sus orbitales van más allá de la carga positiva del núcleo atómico, que requiere más energía. Desde la perspectiva de la mecánica cuántica, esta debilidad del enlace se explica por una superposición significativamente menor entre los orbitales p anteriores debido a su orientación paralela. Aunque el enlace π en sí mismo es más débil que un enlace sigma, los enlaces π solo se encuentran en enlaces múltiples junto con enlaces sigma y colectivamente son más fuertes que cualquiera de los enlaces simples. Los enlaces π no necesariamente tienen que conectar átomos; las interacciones π entre el átomo metálico y el enlace σ del hidrógeno molecular juegan papeles críticos en la reducción de algunos compuestos organometálicos. Los enlaces π de alquino y alqueno a menudo se unen con metales en un enlace que tiene un carácter π significativo.

En aspectos de la presente invención, como sistema de electrones π , se pueden usar compuestos y moléculas que comprenden al menos un grupo hidrocarburo insaturado.

El término grupo "hidrocarburo insaturado", como se usa en la presente descripción, se refiere a grupos hidrocarburos en los que uno o más enlaces simples carbono-carbono se han convertido en enlaces dobles o triples carbono-carbono e incluye en general compuestos tales como olefinas y acetilenos. El término "hidrocarburo insaturado" incluye grupos alqueno y alquino y grupos que tienen más de un enlace doble o triple, o combinaciones de enlaces dobles y triples.

- 5 Los grupos hidrocarburos insaturados incluyen, sin limitación, grupos cicloalquilo insaturados, de cadena lineal insaturados o de cadena ramificada insaturados. Los grupos hidrocarburos insaturados incluyen, sin limitación: vinilo, alilo, propenilo, isopropanilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, hexadienilo, heptenilo, ciclopropenilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo, ciclopentadienilo, ciclohexenilo, ciclohexadienilo, 1-propenilo, 2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, etinilo, propargilo, 3-metil-1-pentinitilo, y 2-heptinitilo.
- 10 Los grupos hidrocarburos insaturados pueden estar opcionalmente sustituidos. Las sustituciones adecuadas de grupos hidrocarburos insaturados incluyen sustituciones en uno o más carbonos en el grupo por restos que contienen heteroátomos. Los sustituyentes adecuados para estos grupos incluyen, pero no se limitan a, OH, SH, NH₂, COH, CO₂H, OR_c, SR_c, P, PO, NR_cR_d, CONR_cR_d, y halógenos, particularmente cloro y bromo donde R_e y R_d, independientemente, son grupos alquilo, alquilo insaturado o arilo. Los grupos alquilo e hidrocarburo insaturado preferidos son los grupos alquilo inferior, alquenilo o alquinilo que tienen de 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono. Los grupos hidrocarburos insaturados sustituidos, por lo tanto, incluyen grupos aromáticos en los que uno de los carbonos del anillo se reemplaza por un heteroátomo.
- 15 El término "heteroátomo" incluye en general átomos trivalentes o divalentes que incluyen oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y halógeno.
- 20 El término "alquilo" toma su significado habitual en la técnica y, como se usa en la presente descripción, a menos que se especifique lo contrario, se refiere a un hidrocarburo saturado lineal, ramificado o cíclico, primario, secundario o terciario de C₁ a C₂₀. El término incluye, pero no se limita a, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, ciclopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 2-metilbutilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, n-hexilo, isohexilo, ciclohexilo, ciclohexilmetilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, n-heptilo, 5-metilhexilo, 4-metilhexilo, 3-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-metilhexilo, 3-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-etilpentilo, 4,4-dimetilpentilo, 3,3-dimetilpentilo, 2,2-dimetilpentilo, 1,1-dimetilpentilo, n-octilo, 6-metilheptilo, 5-metilheptilo, 4-metilheptilo, 3-metilheptilo, 2-metilheptilo, 1-metilheptilo, 1-etilhexilo, 1-propilpentilo, 3-etilhexilo, 5,5-dimetilhexilo, 4,4-dimetilhexilo, 2,2-dietilbutilo, 3,3-dietilbutilo y 1-metil-1-propilbutilo. Los grupos alquilo inferiores son C₁-C₆ alquilo e incluyen entre otros grupos metilo, etilo, n-propilo e isopropilo. El grupo alquilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más restos seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amino, alquilamino, arilamino, alcoxi, ariloxi, nitro, ciano, ácido sulfónico, sulfato, ácido fosfónico, fosfato o fosfonato, no protegido, o protegido según sea necesario, como lo conocen los expertos en la técnica, por ejemplo, como se enseña en Greene y otros, (1991) "Protective Groups in Organic Synthesis" John Wiley and Sons, Segunda Ed.
- 30 El término "olefina" como se usa en la presente descripción se refiere generalmente a hidrocarburos acíclicos (ramificados o no ramificados) y cíclicos (con o sin cadena lateral) que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono (cortos:dobles enlaces). Las olefinas incluyen los alquenos de cadena lineal y las cicloolefinas (o cicloalquenos) y sus polienos correspondientes.
- 40 El término "alqueno", como se menciona en la presente descripción, y a menos que se especifique lo contrario, se refiere a un hidrocarburo lineal, ramificado de C₂ a C₂₀ con al menos un doble enlace. El término incluye referencias a los hidrocarburos acíclicos ramificados o no ramificados que tienen más de un doble enlace, generalmente referidos por sus nombres específicos como alcadienos, alcatrienos, etc.
- 45 El término "cicloalqueno", como se usa en la presente descripción, se refiere a un grupo hidrocarburo monocíclico insaturado que tiene al menos un doble enlace endocíclico. Los términos "cicloalcadieno" y "cicloalcatrieno" se incluyen en el término cicloalqueno y se refieren más específicamente al grupo hidrocarburo monocíclico insaturado que tiene dos y tres dobles enlaces, respectivamente.
- 50 El término "acetileno" tal como se usa en la presente descripción se refiere a un grupo hidrocarburo acíclico (ramificado o no ramificado) o cíclico (con o sin cadena lateral) que tiene al menos un triple enlace carbono-carbono, por ejemplo, alquino o cicloalquino.
- 55 El término "alquino" como se usa en la presente descripción se refiere a un grupo hidrocarburo acíclico ramificado o no ramificado que tiene al menos un triple enlace carbono-carbono y la fórmula general C_nH_{2n-2}, RC≡CR. Los hidrocarburos acíclicos ramificados o no ramificados que tienen más de un doble enlace, generalmente referidos mediante las referencias específicas como alcadiinos, alcatriinis, etc., se incluyen en el término "alquino".
- 60 El término "cicloalquino", como se usa en la presente descripción, se refiere a un grupo hidrocarburo monocíclico insaturado que tiene al menos un triple enlace endocíclico.
- 65 El término "compuesto aromático", como se usa en la presente descripción, se refiere a compuestos que, de acuerdo con la teoría de Hückel, tienen un sistema de electrones π cíclico, deslocalizado (4n+2) (donde n es un número entero). Estos compuestos incluyen en particular arenos y heteroarenos y sus productos de sustitución.

El término "areno", como se usa en la presente descripción, se refiere a un compuesto hidrocarburo aromático monocíclico o policíclico. Ejemplos típicos de arenos son benceno, naftaleno, tolueno, xileno, estireno, etilbenceno, cumeno y, generalmente, anillos de benceno con uno o más sustituyentes o cadenas laterales alifáticas.

5 El término "heteroareno", como se usa en la presente descripción, se refiere a un compuesto heterocíclico derivado formalmente de un areno mediante el reemplazo de uno o más grupos metino (-C=) y/o vinileno (-CH=CH-) por heteroátomos trivalentes o divalentes, respectivamente, de manera que se mantenga el sistema de electrón π continuo característico de los sistemas aromáticos y una serie de electrones π fuera del plano correspondientes a la regla de Hückel ($4n + 2$) (donde n es un número entero). Los ejemplos típicos de heteroarenos son tiofeno, furano y piridina.

10 El término "arilo" o su término equivalente "grupo aromático" como se usa en la presente descripción generalmente se refiere a un grupo derivado de un areno mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono del anillo, y comprende al menos un grupo o anillo de hidrocarburo cíclico insaturado de aproximadamente 3 a 14, preferentemente aproximadamente 4 a 8, y más preferentemente aproximadamente 5 a 7, átomos de carbono, cuyo anillo tiene un sistema conjugado de electrones pi. El término "arilo" incluye, sin limitación, grupos arilo carbocíclico, aralquilo, arilo heterocíclico, biarilo y biarilo heterocíclico, todos los cuales pueden estar opcionalmente sustituidos, desprotegidos o protegidos según sea necesario, como saben los expertos en la técnica, por ejemplo, como se enseña en Greene, y otros, "Protective Groups in Organic Synthesis," John Wiley and Sons, Segunda edición, 1991. Los grupos arilo preferidos tienen uno o dos anillos aromáticos.

20 "Aralquilo" se refiere a un grupo arilo unido directamente a través de un grupo alquilo, tal como bencilo.

Los grupos "heteroarilo" o "arilo heterocíclico" se definen en la presente descripción como grupos derivados de heteroarenos mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono del anillo, y que tienen al menos un anillo aromático heterocíclico con 1 a 3 heteroátomos en el anillo, el resto son átomos de carbono. Los grupos arilo heterocíclicos incluyen, entre otros, grupos aromáticos heterocíclicos como benzofuranilo, imidazolilo, indolilo, tienilo, furanilo, piridilo, piranilo, pirrolilo, N-alquil pirrolo, pirimidilo, pirazinilo, oxazolilo, benzotienilo, benzofuranilo, quinolinilo, isoquinolinilo y acridintilo, todos opcionalmente sustituidos.

25 "Arilo carbocíclico" se refiere a grupos arilo en los que los átomos del anillo aromático son todos carbonos e incluye, sin limitación, grupos fenilo, bifenilo y naftaleno.

30 "Aralquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido con un grupo arilo. Los grupos aralquilo adecuados incluyen, entre otros, bencilo, fenetilo y picolilo, y pueden estar opcionalmente sustituidos. Los grupos aralquilo incluyen aquellos con restos aromáticos heterocíclicos y carbocíclicos.

35 "Biarilo heterocíclico" se refiere a arilos heterocíclicos en los que un grupo fenilo está sustituido por un grupo arilo heterocíclico orto, meta o para en el punto de unión del anillo de fenilo a la decalina o ciclohexano. El biarilo heterocíclico incluye entre otros grupos que tienen un grupo fenilo sustituido con un anillo aromático heterocíclico. Los anillos aromáticos en el grupo biarilo heterocíclico pueden estar opcionalmente sustituidos.

40 "Biarilo" se refiere a grupos arilos carbocíclicos en los que un grupo fenilo está sustituido por un grupo arilo carbocíclico orto, meta o para en el punto de unión del anillo de fenilo a la decalina o ciclohexano. Los grupos biarilo incluyen entre otros un primer grupo fenilo sustituido con un segundo anillo de fenilo orto, meta o para en el punto de unión del primer anillo de fenilo a la estructura de decalina o ciclohexano. Se prefiere la sustitución de para. Los anillos aromáticos en el grupo biarilo pueden estar opcionalmente sustituidos.

45 Los arenos, heteroarenos, grupos arilo y grupos heteroarilo como se definieron anteriormente pueden estar sustituidos con uno o más restos seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo; amino (NH_2); alquilamino; arilamino; alcoxi (O-alquilo), preferentemente alcoxi inferior, por ejemplo, metoxi, etoxi; ariloxi; carboxi; carbo-alcoxi inferior, por ejemplo, carbometoxi, carboetoxi; nitro; halo (cloro, bromo, yodo o flúor, preferentemente cloro o bromo); ciano; ácido sulfónico; sulfato; sulfonilo; ácido fosfónico; fosfato; fosfonato; alquilo saturado o insaturado, preferentemente ($\text{C}_1\text{-C}_6$) alquilo inferior, por ejemplo, metilo, etilo, butilo; mono- y di-alquilamino inferior, por ejemplo, metilamino, etilamino, dimetilamino, metiletilamino; amido; y alcanoiloxi inferior, por ejemplo, acetoxi. La sustitución del grupo arilo incluye sustituciones por grupos no arilo (excluyendo H) en uno o más carbonos o, cuando sea posible, en uno o más heteroátomos en anillos aromáticos en el grupo arilo. Los sustituyentes incluyen además grupos puente entre anillos aromáticos en el grupo arilo, tales como $\text{-CO}_2\text{-}$, -CO- , -O- , -S- , -P- , -NH- , -CH=CH- y $\text{-(CH}_2\text{)-}$ donde i es un número entero de 1 a aproximadamente 5, y particularmente $\text{-CH}_2\text{-}$. Los ejemplos de grupos arilo que tienen sustituyentes puente incluyen fenilbenzoato. Los sustituyentes incluyen además restos, tales como $\text{-(CH}_2\text{)-}$, $\text{-O-(CH}_2\text{)-}$ o $\text{-OCO-(CH}_2\text{)-}$, donde i es un número entero de aproximadamente 2 a 7, según sea apropiado para el resto, que une dos átomos en el anillo en un solo anillo aromático como, por ejemplo, en un grupo 1, 2, 3, 4-tetrahidronaftaleno. Los sustituyentes alquilo y alquilo insaturado de grupos arilo pueden a su vez estar opcionalmente sustituidos como se describió anteriormente para alquilo. Arilo no sustituido, por el contrario, se refiere a grupos arilo en los que los carbonos del anillo aromático están todos sustituidos con H, por ejemplo, fenilo no sustituido ($\text{-C}_6\text{H}_5$), o naftilo ($\text{-C}_{10}\text{H}_7$).

65

El término "carbohidrato" como se usa en la presente descripción se refiere en general a azúcares y polímeros de azúcar. Los carbohidratos son miembros de una gran clase de compuestos químicos, polihidroxialdehídos y polihidroxiconas, que incluye azúcares, almidones, celulosa y compuestos relacionados. Existen tres clases principales de carbohidratos:

- 5 – Los monosacáridos son los carbohidratos simples, por ejemplo, fructosa, xilosa y glucosa; tienen la fórmula general $(\text{CH}_2\text{O})_n$, en el que n es un número entero mayor que 2. Los monosacáridos pueden formar enlaces glucosídicos con otros monosacáridos, dando como resultado la formación de disacáridos, tales como sacarosa, maltosa y trehalosa, y polisacáridos como el almidón.
- 10 – Los disacáridos incluyen lactosa, maltosa y sacarosa. Tras la hidrólisis, una molécula de disacárido produce dos moléculas de monosacárido. La mayoría de los disacáridos tienen la fórmula general $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$, con n mayor que 5.
- Los oligosacáridos son oligómeros de sacárido que contienen un pequeño número (típicamente de tres a seis) de monosacáridos componentes.
- Los polisacáridos incluyen sustancias tales como celulosa, dextrina, glucógeno y almidón; son compuestos poliméricos formados por los monosacáridos y pueden hidrolizarse para producir monosacáridos individuales.

15 El término "adsorción", como se usa en la presente descripción, se refiere al proceso físico por el cual cualquier compuesto, sólido, líquido o gaseoso, es retenido libremente por fuerzas de atracción débiles a la superficie de un sólido. El proceso de adsorción como se usa en la presente descripción implica la separación de un carbohidrato (el adsorbato) de una fase líquida (el jugo) acompañado de su acumulación o concentración en la superficie de una fase sólida (el adsorbente). La adsorción es diferente de la absorción, que es un proceso en el cual el material transferido de una fase a otra (por ejemplo, líquido) interpenetra la segunda fase para formar una "solución". En particular, el término "adsorción" como se usa en la presente descripción se refiere a la adsorción por "interacción CH/π " en oposición a los procesos de adsorción debido a interacciones tales como "interacción hidrofoba", en donde la hidrofobicidad es la base para la adsorción, "interacción de afinidad" en donde el reconocimiento biológico es la base para la adsorción, o "interacción iónica" que forma la base de la adsorción de intercambio iónico, en donde los solutos que llevan una carga neta son retenidos por la interacción con contraiones situados en la fase estacionaria y en donde el mecanismo retentivo involucra fuerzas eléctricas simples entre iones con cargas opuestas. Además, el término "adsorción" como se usa en la presente descripción no pretende referirse a la adsorción de carbón activado, que es causada principalmente por las fuerzas de Van der Waals. El término adsorción como se usa en la presente descripción, además de la interacción CH/π , puede implicar opcionalmente enlaces de hidrógeno entre moléculas de adsorbato y adsorbente.

20 El término "desorción", como se usa en la presente descripción, se refiere al proceso por el cual una sustancia adsorbida se libera del adsorbente debido a la pérdida de las fuerzas de atracción. La naturaleza de la interacción CH/π significa que la desorción se puede lograr elevando la temperatura del enlace CH/π . Ninguno de los métodos de adsorción de la técnica anterior, por ejemplo, aquellos basados en el intercambio iónico, dará como resultado la desorción o elución de carbohidratos acumulados al elevar la temperatura del complejo carbohidrato-adsorbente. Por ejemplo, la naturaleza de la interacción de intercambio iónico significa que la elución de la sustancia unida puede lograrse alterando la carga de la sustancia (por ejemplo, cambio del pH en el caso de proteínas unidas), aumentando la concentración de sal o proporcionando un ion competidor con una mayor afinidad por el intercambiador. Sin embargo, ninguna de estas medidas afectará la desorción de carbohidratos adsorbidos por la interacción CH/π en un método de la presente invención.

25 Los términos "recuperar", "refinar" y "extraer", a menos que se mencione específicamente lo contrario, se usan indistintamente en la presente descripción y se refieren al proceso general de obtención de un producto carbohidrato comercial relativamente puro a partir de un jugo de azúcar. Los términos "purificar" y "concentrar" son etapas individuales en el proceso anterior y se usan en su significado reconocido en la técnica.

II. El adsorbente

30 El adsorbente usado en aspectos de la presente invención incluye un grupo hidrocarburo insaturado. El grupo hidrocarburo insaturado se expone en la superficie del adsorbente de modo que el adsorbente pueda adsorber el carbohidrato por interacción CH/π . El adsorbente puede consistir completamente de un tipo de material que tiene el grupo hidrocarburo insaturado, o puede comprender un material de soporte recubierto con un material que tiene el grupo hidrocarburo insaturado expuesto en la superficie, por ejemplo, en forma de una funcionalización superficial.

35 Los grupos hidrocarburos insaturados preferidos en una modalidad son grupos olefínicos. Ejemplos adecuados de grupos olefínicos son el grupo hidrocarburo insaturado de cadena lineal. Los ejemplos de grupo hidrocarburo insaturado de cadena lineal incluyen alquenos y alquinos. Ejemplos particularmente preferidos de un grupo hidrocarburo insaturado de cadena lineal son el grupo vinilo, el grupo alilo, el grupo butenilo, el grupo hexenilo, el grupo pentenilo, el grupo isopreno, etc. El grupo hidrocarburo de cadena lineal insaturado más preferido es el grupo vinilo.

40 En otra modalidad preferida de aspectos de la presente invención, el grupo hidrocarburo insaturado es un grupo cicloalqueno, más preferentemente un grupo cicloalcadieno o cicloalcatrieno.

45 En otra modalidad preferida de aspectos de la presente invención, el grupo hidrocarburo insaturado es un grupo cicloalquino.

Los grupos hidrocarburos insaturados altamente preferidos usados en aspectos de la presente invención son hidrocarburos acíclicos (ramificados o no ramificados) o cíclicos (con o sin cadena lateral) que tienen una cadena o anillo de átomos de carbono que están unidos individualmente alternando enlaces simples y dobles, es decir, en donde los dobles enlaces están en una disposición comúnmentemencionada como un sistema conjugado. Los sistemas conjugados altamente preferidos son grupos o compuestos aromáticos. El grupo hidrocarburo insaturado más preferido es el grupo estireno.

La persona experta sabe muy bien cómo se puede producir un adsorbente en el que un grupo hidrocarburo insaturado como se mencionó anteriormente en la presente descripción se incorpora y expone en la superficie del adsorbente de manera que el adsorbente pueda adsorber el carbohidrato por la interacción CH/ π .

El adsorbente puede producirse usando compuestos químicos fácilmente disponibles de fuentes comerciales. Los compuestos altamente preferidos que pueden incorporarse al adsorbente, y que comprenden un grupo hidrocarburo insaturado, son arenos y heteroarenos y sus productos de sustitución. Particularmente preferidos son los estirenos. Los más preferidos son los compuestos que tienen múltiples sistemas de electrones π . Los compuestos que tienen múltiples sistemas de electrones pi incluyen, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos policíclicos, tales como fenantreno, antraceno, pireno, benz[a]antreceno, criseno, naftaceno, naftaleno, benzo[c]fenantreno benzo[ghi]fluoranteno, dibenzo[c,g]fenantreno, benzo[ghi]perileno, trifenileno, o-tefenilo, benzo[a]pireno, p-tefenilo, benzo[a]pireno, tetrabenzonaftaleno, fluoranteno, fluoreno y coroneno. Otros compuestos que tienen múltiples sistemas de electrones π incluyen, por ejemplo, polímeros de monómeros aromáticos tales como estireno (es decir, poliestireno) o polímeros de monómeros vinilaromáticos. Los monómeros vinilaromáticos típicos que se pueden usar incluyen: estireno, alfa-metilestireno clorostireno, todos los isómeros de vinil tolueno, especialmente paraviniltolueno, todos los isómeros de etil estireno, propil estireno, tercbutil estireno, divinilbenceno, diisopropenilbenceno, vinil bifenilo, vinil naftaleno, vinil antraceno y similares y sus mezclas. Los monómeros vinilaromáticos pueden copolimerizarse con otros monómeros vinílicos tales como monómeros acrílicos que incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, metilmacrilato, etilacrilato, isobutilacrilato y acrilonitrilo; ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo, propianato de vinilo; monómeros de haluro de vinilo tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilidina; monómeros olefínicos tales como isobutileno, butadieno, neopreno; vinil éteres tales como metil vinil éter; u otro monómero polimerizable insaturado tal como vinilpirrolidona.

Como se mencionó, el adsorbente puede comprender esencialmente un tipo de material que tiene el grupo hidrocarburo insaturado, en cuyo caso el adsorbente consiste esencialmente en un compuesto de olefina o acetileno. Alternativamente, el adsorbente puede comprender un material de soporte, por ejemplo, un material inorgánico, un material cerámico, polimérico, alúmina o un material a base de sílice que tenga un recubrimiento superficial de un compuesto de olefina o acetileno o que tenga una superficie que está funcionalizada con grupos hidrocarburos insaturados.

El adsorbente, como se usa en los aspectos de la presente invención, es capaz de interacción CH/ π y, opcionalmente, enlaces de hidrógeno. Preferentemente, el adsorbente es un polímero orgánico de estireno, por ejemplo, poliestireno, o un derivado de dicho polímero constituye otro adsorbente preferido. Sin embargo, un polímero de vinilo, por ejemplo, polivinilo, o un derivado de dicho polímero constituye otro adsorbente preferido. Otro adsorbente preferido es un polímero orgánico tal como agrosa o metacrilato funcionalizado con grupos aromáticos o derivados de grupos aromáticos que pueden interactuar a través de la interacción CH/ π y, opcionalmente, enlaces de hidrógeno. Aún otro adsorbente preferido puede ser un material poroso inorgánico, tal como alúmina, sílice, zeolita u óxido de zirconio, que está funcionalizado con grupos aromáticos o derivados de grupos aromáticos capaces de interacción CH/ π y, opcionalmente, enlaces de hidrógeno. Preferentemente, el adsorbente tiene un área superficial interna alta: por ejemplo, el adsorbente puede estar formado por un polímero poroso (macroporoso o macrorreticular), o por un gel de polímero reticulado, o por una estructura de polímero monolítico.

Como la mayoría de los carbohidratos son muy hidrófilos, la elección del material adsorbente relativamente hidrófobo (en comparación con los intercambiadores de iones) es bastante sorprendente. Esta elección preferida se basa más o menos en una observación en un área bastante diferente: se sabe que las proteínas en las papilas gustativas o receptores además de los grupos de enlace de hidrógeno contienen grupos aromáticos que contienen electrones π para unirse a los carbohidratos como los azúcares (Kier LB (1972) J. Pharm. Sci. 61: 1394-7). La participación de grupos aromáticos sugiere que la interacción CH/ π es importante (Nihio y otros, (1995) *supra*). Aquí se usa la misma interacción, opcionalmente completada con la formación de (a) puente(s) de hidrógeno, para unir los carbohidratos con el adsorbente. Se enfatiza que de acuerdo con la presente invención, el adsorbente está apto para acumular el carbohidrato relevante, por ejemplo, azúcar en su superficie interna por adsorción (físico-química), mientras que en los métodos y sistemas de la técnica anterior se hace uso de la exclusión iónica (US 5,466,294) o intercambio iónico (US 4,968,353).

El adsorbente usado en aspectos de la presente invención es preferentemente de estructura porosa. Una ventaja de la estructura porosa es que una cantidad relativamente baja de material adsorbente ya proporciona una capacidad relativamente grande para la adsorción de carbohidratos.

Adecuadamente, los poros tienen un tamaño de poro de entre 8 nm y 10 μ m, preferentemente entre 8 nm y 50 nm.

El material adsorbente poroso tiene preferentemente un volumen de poro, V_p , mayor que $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$, preferentemente el material tiene un volumen de poro mayor de $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, el límite superior del volumen de poros es adecuadamente aproximadamente 0,8, 1, 2 o aproximadamente $5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

5 El adsorbente se puede proporcionar en forma de un monolito, pero se proporciona preferentemente en forma de partículas, por ejemplo, en forma de perlas. Las partículas son preferentemente porosas, más preferentemente perlas porosas. Los tamaños de partícula adecuados están entre $10 \mu\text{m}$ y 1 cm , preferentemente las partículas tienen diámetros medios entre $50 \mu\text{m}$ y $500 \mu\text{m}$. Preferentemente, todas las partículas tienen aproximadamente el mismo diámetro (es decir, las partículas tienen preferentemente una distribución de tamaño estrecha).

10 El material adsorbente tiene preferentemente un área de superficie grande (interna), por ejemplo, mayor de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente mayor de $500 \text{ m}^2/\text{g}$. El límite superior del área de superficie es adecuadamente de aproximadamente $1500 \text{ m}^2/\text{g}$.

15 Como se mencionó anteriormente, en una modalidad preferida, el compuesto para uso en el adsorbente es poliestireno. Los poliestirenos porosos son muy preferidos y están disponibles comercialmente con nombres como Amberchrom CG-161 (Rohm and Haas Company, Filadelfia, EE. UU.).

20 El adsorbente se proporciona preferentemente en forma de una columna a través de la cual puede fluir el jugo crudo y el líquido de desorción. Preferentemente, el adsorbente se proporciona en una columna adecuada para usar en un proceso cromatográfico de lecho móvil simulado. El proceso cromatográfico de lecho móvil simulado es la realización técnica de un proceso de adsorción a contracorriente, que se aproxima al flujo a contracorriente mediante un cambio de puerto cíclico y consta de un cierto número de columnas cromatográficas en serie, mientras que el movimiento a contracorriente se logra al cambiar secuencialmente los puertos de entrada y de salida de una columna hacia abajo en la dirección del flujo de líquido.

25 El adsorbente usado en aspectos de la presente invención comprende preferentemente una superficie humectable por agua, para permitir la interacción con el jugo de carbohidratos crudo. El experto en la técnica conoce bien los métodos para mejorar la humectabilidad de los materiales hidrófobos, por ejemplo, mediante modificación de la superficie. Una forma de mejorar la humectabilidad es mediante la introducción de grupos capaces de formar enlaces de hidrógeno. Se forma un enlace de hidrógeno entre un átomo de hidrógeno que se une covalentemente a un elemento electronegativo (donante de protones) y un par de electrones solo de un (otro) átomo electronegativo (aceptor de protones). En principio, cualquier molécula que tenga un átomo de hidrógeno unido directamente a un heteroátomo altamente electronegativo tal como un átomo de halógeno, un oxígeno, un azufre, un nitrógeno o un fósforo es capaz de unirse con hidrógeno. Es una ventaja de dicha capacidad de enlace con hidrógeno del adsorbente, y por lo tanto una característica preferida del material adsorbente, que como resultado del mismo, también se pueden formar enlaces de hidrógeno entre la superficie y el carbohidrato, mejorando así la adsorción.

40 III. El jugo de carbohidratos

El jugo de carbohidratos crudo usado en un método de la presente invención puede abarcar cualquier solución acuosa de carbohidratos disueltos, preferentemente una solución acuosa que comprende un sacárido deseado (es decir, un monosacárido, disacárido, oligosacárido o un polisacárido).

45 El licor usado en los métodos de la presente invención se caracteriza porque comprende un carbohidrato de interés que se va a recuperar. Los licores preferidos que se refinan por los métodos de la invención son licores de remolacha azucarera cruda.

50 El carbohidrato de dichas soluciones acuosas puede ser un disacárido. Un disacárido comercialmente muy importante es la sacarosa. Ejemplos de soluciones acuosas de sacarosa relevantes para la invención son "jugo de azúcar crudo" obtenido de remolacha azucarera, caña de azúcar u otro material vegetal que contiene azúcar, que se alimenta a un proceso de refinación de azúcar. Otro disacárido se puede encontrar en la industria láctea. La lactosa es el principal carbohidrato en la leche, la leche descremada, el suero de queso, el permeado de suero, etc. Además, dicho disacárido puede ser maltosa, que se encuentra en la industria del almidón y la malta. Además, dicho carbohidrato también puede ser un oligosacárido. Los oligosacáridos se producen industrialmente, ya sea por extracción directa de materias primas o por conversión de carbohidratos purificados con un ácido o enzima. La producción enzimática de oligosacáridos implica la hidrólisis de polisacáridos o la transglucosilación de azúcares más pequeños. Ambos métodos producen mezclas de diferentes tipos de oligosacáridos y monosacáridos. Ejemplos de oligosacáridos producidos comercialmente son trans-fructosiloligosacáridos (a partir de la sacarosa), (trans-galactooligosacáridos (a partir de la lactosa), lactosacarosa (a partir de sacarosa y lactosa), inulo-oligosacáridos, también llamados fructo-oligosacáridos (a partir de la inulina), glucosil-sacarosa (a partir de sacarosa y maltosa), maltodextrinas, también llamadas malto-oligosacáridos (a partir de la almidón) e iso-maltooligosacáridos (a partir de la almidón), palatinosa-oligosacáridos (a partir de la sacarosa), gentio-oligosacáridos (a partir de la glucosa), oligosacáridos de soja (extracción del suero de soja) y xilo-oligosacáridos (a partir de la xilano). Además, las soluciones acuosas que contienen carbohidratos también pueden ser corrientes de agua (de desecho), por ejemplo, resultantes del lavado de botellas de bebidas usadas (que contienen, por ejemplo, sacarosa, fructosa y glucosa), blanqueo de agua del procesamiento de vegetales o patatas (que contiene, por ejemplo, sacarosa, fructosa y glucosa), o

agua de la industria cervecera de malta o cerveza (que contiene, por ejemplo, maltosa y glucosa). Además, el carbohidrato puede ser un derivado de azúcar de sabor dulce, por ejemplo, sorbitol, xilitol o manitol. Además, el carbohidrato puede ser una mezcla de mono-, di- y oligosacáridos (reducidos).

5 Los carbohidratos preferidos incluyen los monosacáridos reducidos comercialmente importantes tales como, por ejemplo, sorbitol, xilitol y manitol. Más preferentemente, el carbohidrato disuelto a extraer es un monosacárido tal como fructosa o glucosa, o un disacárido tal como lactosa, maltosa o sacarosa. Más preferentemente, el carbohidrato que se extrae del jugo de carbohidratos crudo es sacarosa.

10 El jugo crudo puede ser tratado previamente antes de ponerse en contacto con el adsorbente. Preferentemente, el pretratamiento comprende la eliminación de sustancias que pueden interferir con la formación de enlaces CH/π entre carbohidratos y adsorbentes. En particular, el pretratamiento incluye la eliminación de material particulado, coloidal y/o precipitante que puede obstruir el adsorbente.

15 IV. El método de extracción

Un método de la presente invención proporciona un método mejorado para refinar un jugo de carbohidratos crudo, es decir, un licor que comprende una solución acuosa de un carbohidrato. Es una ventaja del método de la presente invención que, simultáneamente a la purificación del jugo de carbohidratos crudo, se puede lograr la concentración del carbohidrato en el jugo.

20 El método implica la etapa de poner en contacto el jugo de carbohidratos crudo con un adsorbente, por ejemplo, un sólido poroso, un material de tipo gel o un adsorbente que tenga una estructura de polímero monolítico, cuyo adsorbente se ajusta o adapta para acumular el carbohidrato deseado en su superficie (interna) o en el gel por interacción CH/π (es decir, por adsorción CH/π), y además opcionalmente por enlace de hidrógeno. Esto se puede lograr al proporcionar un adsorbente que tenga grupos hidrocarburos insaturados expuestos en su superficie y esos grupos sean capaces de adsorber un carbohidrato a la superficie del adsorbente por interacción CH/π como se describió con gran detalle anteriormente.

30 El método de la presente invención incluye la etapa de imponer un cambio de temperatura al proceso de purificación. En esencia, esto significa que el método comprende la etapa de poner en contacto el carbohidrato en el licor con el adsorbente a una primera temperatura baja, permitiendo que el carbohidrato se adhiera al adsorbente mediante la interacción CH/π y luego de la acumulación de carbohidrato en la superficie del adsorbente, exponer posteriormente el carbohidrato adsorbido a una segunda temperatura más alta para romper la interacción CH/π entre el carbohidrato y el adsorbente y lograr la desorción del carbohidrato del adsorbente. Esencialmente, la primera temperatura baja es tan baja que permite la unión, y el carbohidrato unido se desorbe al aumentar la temperatura del complejo adsorbente-carbohidrato, por ejemplo al exponer el adsorbente a un líquido de desorción caliente al nivel del líquido. segunda temperatura.

40 La temperatura referida en la presente descripción como la primera temperatura está preferentemente entre 0 °C y 40 °C. La temperatura referida en la presente descripción como la segunda temperatura está preferentemente entre 40 °C y 110 °C.

45 La diferencia de temperatura entre la primera y la segunda temperatura es preferentemente entre 10 y 100 °C. Más preferentemente, la diferencia de temperatura entre la primera y la segunda temperatura está entre 20 y 90 °C, aún más preferentemente entre 40 y 80 °C, lo más preferentemente entre 60 y 70 °C.

50 La etapa de desorción del carbohidrato mediante la elevación de la temperatura del complejo adsorbente de carbohidrato puede realizarse, por ejemplo, usando un líquido de desorción (eluyente) con una temperatura superior a la temperatura de alimentación (es decir, la temperatura a la que se carga el jugo crudo). Alternativamente, el calentamiento del complejo adsorbente de carbohidratos también se puede realizar calentando el adsorbente, más en particular la superficie del adsorbente, por ejemplo, usando una pared de columna calentada y poniendo en contacto el adsorbente con un líquido de desorción.

55 Preferentemente, la desorción se lleva a cabo usando un líquido de desorción caliente, que puede ser un líquido polar o apolar. El líquido de desorción preferido es el agua caliente (ya sea en fase líquida o vapor), aunque también se puede usar otro líquido acuoso tal como, por ejemplo, un licor calentado que comprende una solución acuosa de dicho carbohidrato. El licor puede ser el extracto de una separación cromatográfica. Como el método propuesto anteriormente se basa en la adsorción (no en la exclusión iónica o el intercambio iónico), se puede usar un cambio de temperatura como se propone aquí para recoger los carbohidratos acumulados y mejorar la eficiencia. Contrariamente a eso, en un método basado en la exclusión de iones, un cambio de temperatura no mejora la eficiencia de la recolección de carbohidratos. Debido al uso del cambio de temperatura como se propone aquí, la concentración de carbohidratos resultante es bastante alta, lo que mejora la eficiencia y efectividad del proceso y reduce los costos del proceso para el "espesamiento del jugo".

65 El método de la invención comprende preferentemente un proceso continuo y está abarcado preferentemente en un proceso SMB como se describió anteriormente.

La Figura 2 muestra un diagrama de bloques de un proceso de recuperación de carbohidratos de acuerdo con la presente invención. Antes de la etapa de separación por adsorción, la corriente del proceso puede liberarse de partículas sólidas, lo que de otro modo puede provocar la obstrucción de la columna de adsorbente. Además, se puede incluir una etapa del proceso para la clarificación de la corriente del proceso que contiene carbohidratos y en la que se eliminan los materiales coloidales y/o precipitantes, lo que de otro modo conduciría a la obstrucción de la columna de adsorción o al ensuciamiento del material adsorbente en la unidad de separación adsorbente. La siguiente etapa es la etapa de separación adsorbente en la cual el carbohidrato es adsorbido por el adsorbente y desorbido al eluir el adsorbente con agua. Este proceso de operación unitaria puede ser un proceso de separación adsorbente (cíclico) o un proceso de separación cromatográfica. En la literatura se describen varias modalidades técnicas de tales procesos, ver, por ejemplo, Principles of adsorption and adsorption processes D.M. Ruthven (1984), Nueva York: John Wiley & Sons., y Large-scale Adsorption and Chromatography (2 vols.) P.C. Wankat, CRC Press, Boca Raton, (1986). Una modalidad preferida es un proceso cromatográfico SMB. La cromatografía SMB se ha comercializado ampliamente entre otros para la separación de glucosa y fructosa, y la azucarización de la melaza.

La Figura 3 muestra un diagrama de bloques de un proceso de refinación de azúcar de remolacha, que incorpora el método de la presente invención y, en particular, las etapas del proceso como se describió anteriormente y en la Figura 2. Un flujo de agua que comprende cosetas de remolacha azucarera o caña de azúcar se alimenta a la planta de azúcar. El flujo comprende una solución azucarada acuosa, pero también comprende sólidos coloidales o suspendidos, microorganismos, componentes inorgánicos y orgánicos disueltos como cenizas, aminoácidos, etc. Antes de la purificación por adsorción del jugo que contiene azúcar, la alimentación se clarifica y se estabiliza mediante una o una combinación de operaciones unitarias bien conocidas por los expertos en la técnica, como tamizado, filtración, calentamiento, coagulación, pasteurización, etc. Las partículas sólidas pueden eliminarse por medio de tamices. Posteriormente, el jugo crudo estabilizado y clarificado se pone en contacto con un adsorbente, que es apto para extraer y acumular azúcar en su superficie. Esto se lleva a cabo preferentemente en una unidad cromatográfica SMB. La alimentación del SMB está a una temperatura entre 0 °C y 40 °C. El eluyente comprende agua con una temperatura entre 40 °C y 110 °C. La parte principal de la sacarosa en la alimentación termina en el flujo del extracto. Además, el extracto está reducido en la no sacarosa y la parte principal de las impurezas termina en el refinado. Como resultado, la pureza del licor de azúcar aumenta de aproximadamente 90 % a más de 95 % con respecto al contenido de sacarosa. El refinado típicamente contiene menos del 10 % del azúcar en el alimento.

El aumento de la temperatura de la superficie del adsorbente se realiza preferentemente llevando el líquido de desorción, o eluyente, al adsorbente, a dicha temperatura más alta. El resultado de elevar la temperatura es que el azúcar, que fue adsorbido por el adsorbente a baja temperatura, se desorberá a la temperatura alta y por lo tanto aumentará la concentración de azúcar en el licor. Después de la desorción, el azúcar puede concentrarse más y cristalizarse con técnicas similares a las del proceso convencional. Sin embargo, debido al contenido reducido de impurezas, la cristalización es más eficiente con respecto al número de etapas de cristalización y la cantidad de melaza producida.

La presente descripción proporciona además un aparato para extraer un carbohidrato a partir de un jugo de carbohidratos crudo, el aparato comprende:

- a) un adsorbente que tiene grupos hidrocarburos insaturados expuestos en su superficie en donde los grupos son capaces de adsorber un carbohidrato a la superficie del adsorbente por interacción CH/π ;
- b) medios para poner en contacto el jugo de carbohidratos crudo con el adsorbente en condiciones en las que el carbohidrato se adsorbe al adsorbente por interacción CH/π , y
- c) medios para desorber el carbohidrato del adsorbente aumentando la temperatura del complejo carbohidrato-adsorbente.

Esencialmente, el aparato está configurado para ejecutar el método de la invención y comprende, por ejemplo, un adsorbente como se especificó en detalle anteriormente, el adsorbente preferentemente se proporciona en forma de un material adsorbente empacado en una columna, los adsorbentes adecuados son aquellos descritos más detalladamente arriba; la columna tiene preferentemente una entrada para alimentar la columna con el jugo crudo de carbohidratos y el líquido de desorción; la columna tiene además preferentemente medios de calentamiento, más preferentemente en combinación con medios de control de la temperatura capaces de enfriar y calentar y mantener una temperatura preestablecida; la columna comprende además preferentemente una salida para la eliminación del líquido de desorción de la columna. Los medios de entrada y salida están provistos preferentemente con medios de cierre, opcionalmente controlados electrónicamente. El aparato puede combinarse adecuadamente en un sistema para llevar a cabo las etapas adicionales requeridas para el refinado de azúcar de fuentes tales como la remolacha y la caña de azúcar.

La invención se ilustrará ahora por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Una columna de adsorción/desorción de tamaño de laboratorio (diámetro interno 2,6 cm, longitud 0,40 m, altura del lecho 0,23 m) se rellenó con Amberchrom CG-161, un adsorbente de poliestireno poroso. La columna estaba equipada con una camisa de agua para control de temperatura. La columna se alimentó con solución acuosa de sacarosa desgasificada de 136,1 gramos por litro. La temperatura de la alimentación y la columna fue de 35 °C durante la fase de adsorción. El efluente de la columna se recogió con un colector de fracciones y se analizó por refractometría. Después de alimentar la columna con varios volúmenes del lecho de solución de sacarosa, se detuvo el flujo y, para realizar la fase de desorción, la columna se calentó a 95 °C y se eluyó con 3 volúmenes del lecho de agua a 95 °C. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Concentración	
Concentración de sacarosa alimentada	136,1 g/L
Concentración de sacarosa en el líquido de desorción	143,6 g/L
Concentración relativa (extracto versus alimentación)	105,5%
Balance de masa	
Columna de carga de sacarosa (g)	15,7
Desorción de sacarosa (g)	15,0
Recuperación de sacarosa (extracto versus alimento)	95 %

Este ejemplo muestra claramente que, según la invención, se puede obtener una concentración de sacarosa en el extracto, que es más alta que la concentración de alimentación.

Ejemplo 2

La misma columna de adsorción/desorción que en el Ejemplo 1 se alimentó con el permeado de jugo de azúcar crudo microfiltrado (diámetro de poro 0,1 µm) extraído de una refinera de azúcar de remolacha. La temperatura de la alimentación y la columna fue de 35 °C durante la fase de adsorción. El efluente de la columna se recogió con un colector de fracciones y se analizó por HPLC. Después de alimentar la columna con permeado de jugo crudo microfiltrado de varios volúmenes del lecho, se detuvo el flujo y, para realizar la recolección de la sacarosa por desorción, la columna se calentó a 95 °C y se eluyó con 3 volúmenes del lecho de agua a 95 °C. Los resultados para la sacarosa se resumen en la Tabla 2 y los tiempos de ruptura de los componentes del jugo de azúcar en relación con el tiempo de ruptura de la sacarosa en la Tabla 3.

Tabla 2

Concentración	
Concentración de sacarosa alimentada	142,0 g/L
Concentración de sacarosa en el líquido de desorción	147,4 g/L
Concentración relativa (extracto versus alimentación)	103,8 %
Balance de masa	
Columna de carga de sacarosa (g)	16,8
Desorción de sacarosa (g)	15,5
Recuperación de sacarosa (extracto versus alimento)	92 %

Tabla 3: Tiempos de ruptura de los componentes del jugo crudo en relación con la sacarosa

	Componente:	Tiempo de ruptura relativo:
5	Sacarosa	1,00
	Rafinosa	0,96
	Glucosa	0,91
10	Fructosa	0,94
	Betaína	1,00
	Glutamina	0,89
15	Ácido cítrico	0,83
	Ácido málico	0,84
	Ácido láctico	0,89
20	Ácido acético	0,94
	PCA	0,95
	Ácido oxálico	0,83
	Nitrato	0,89
25	Sulfato	0,82
	Cloruro	0,87
	Sodio	0,85
30	Amonio	0,87
	Potasio	0,85
	Calcio	0,64
35	Magnesio	0,84

40 Este ejemplo muestra que, de acuerdo con la invención, el azúcar del jugo crudo puede concentrarse y que la sacarosa es retenida más que la mayoría de los componentes del jugo crudo, lo que permite la separación de la sacarosa de los otros componentes.

REIVINDICACIONES

1. Método para extraer un carbohidrato de un jugo de carbohidrato, el método comprende las etapas de:
 - 5 a) proporcionar un adsorbente que tiene grupos hidrocarburos insaturados expuestos en su superficie (interna) en donde dichos grupos son capaces de adsorber un carbohidrato a la superficie del adsorbente por interacción CH/π , y opcionalmente además por enlace de hidrógeno;
 - b) poner en contacto el jugo de carbohidratos con el adsorbente en condiciones bajo las cuales el carbohidrato se adsorbe al adsorbente por interacción CH/π , y opcionalmente además por enlaces de hidrógeno, y
 - 10 c) desorber el carbohidrato del adsorbente, en donde la etapa b) se realiza a una primera temperatura baja y la etapa c) se realiza a una segunda temperatura más alta, en donde la diferencia entre la primera y la segunda temperatura es preferentemente entre 10 y 100 °C.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el carbohidrato se selecciona del grupo que consiste en monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos, monosacáridos reducidos, disacáridos reducidos, oligosacáridos reducidos y sus mezclas.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el adsorbente es un material poroso, un material de tipo gel o un material de tipo monolítico.
- 20 4. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el adsorbente es un material poroso.
5. Método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde los poros en el material tienen un tamaño de poro de entre 8 nm y 10 μm , preferentemente entre 8 nm y 50 nm y/o en donde el material adsorbente poroso tiene preferentemente un volumen de poro, V_p , en el intervalo de entre 0,1 y 5 cm^3/g , preferentemente en el intervalo de entre 0,4 y 3 cm^3/g .
- 25 6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3-5, en donde el material se proporciona en forma de partículas, preferentemente las partículas tienen un diámetro medio entre 50 μm y 500 μm .
- 30 7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el adsorbente tiene un área superficial en un intervalo de entre 100 y 1500 m^2/g , preferentemente de entre 500-1500 m^2/g .
8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos grupos hidrocarburos insaturados son olefinas.
- 35 9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde las olefinas son grupos hidrocarburos de cadena lineal insaturados seleccionados del grupo que consiste en vinilo, alilo, butenilo, hexenilo, pentenilo, isopreno y sus combinaciones.
- 40 10. Método de acuerdo con la reivindicación 9, en donde los grupos hidrocarburos de cadena lineal son grupos vinilo.
11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde los grupos hidrocarburos insaturados son grupos cicloalqueno.
- 45 12. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los grupos hidrocarburos insaturados comprenden sistemas conjugados de doble enlace.
13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, en donde los grupos hidrocarburos insaturados son grupos hidrocarburos aromáticos,
- 50 14. Método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde los grupos hidrocarburos aromáticos son grupos estireno o fenilo.
- 55 15. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa c) comprende el uso de agua caliente como un líquido de desorción.

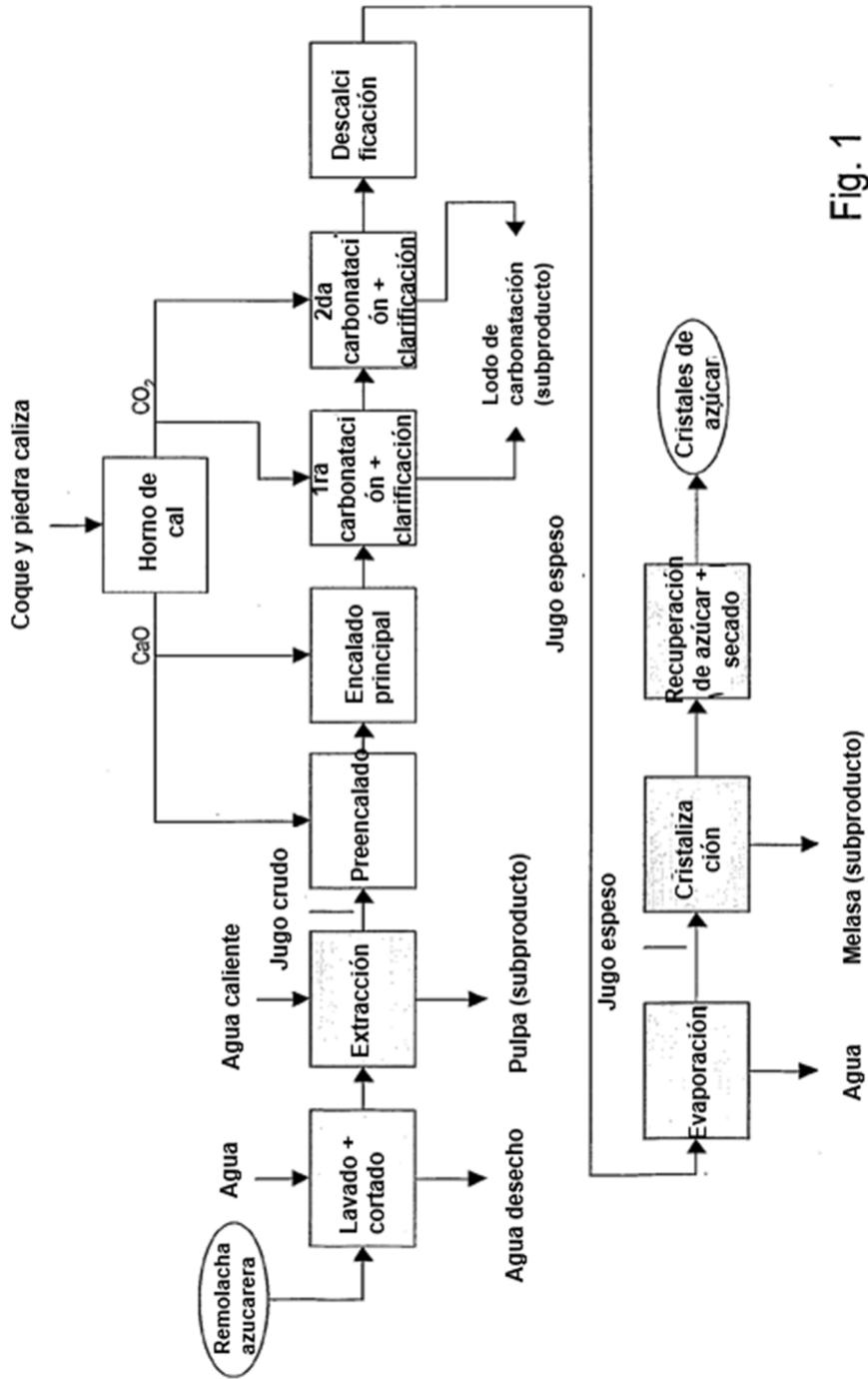


Fig. 1

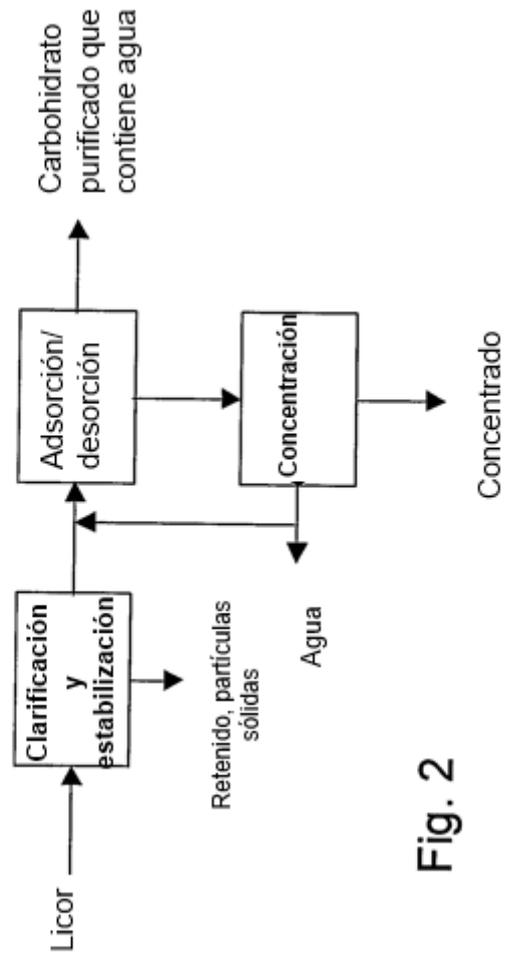


Fig. 2

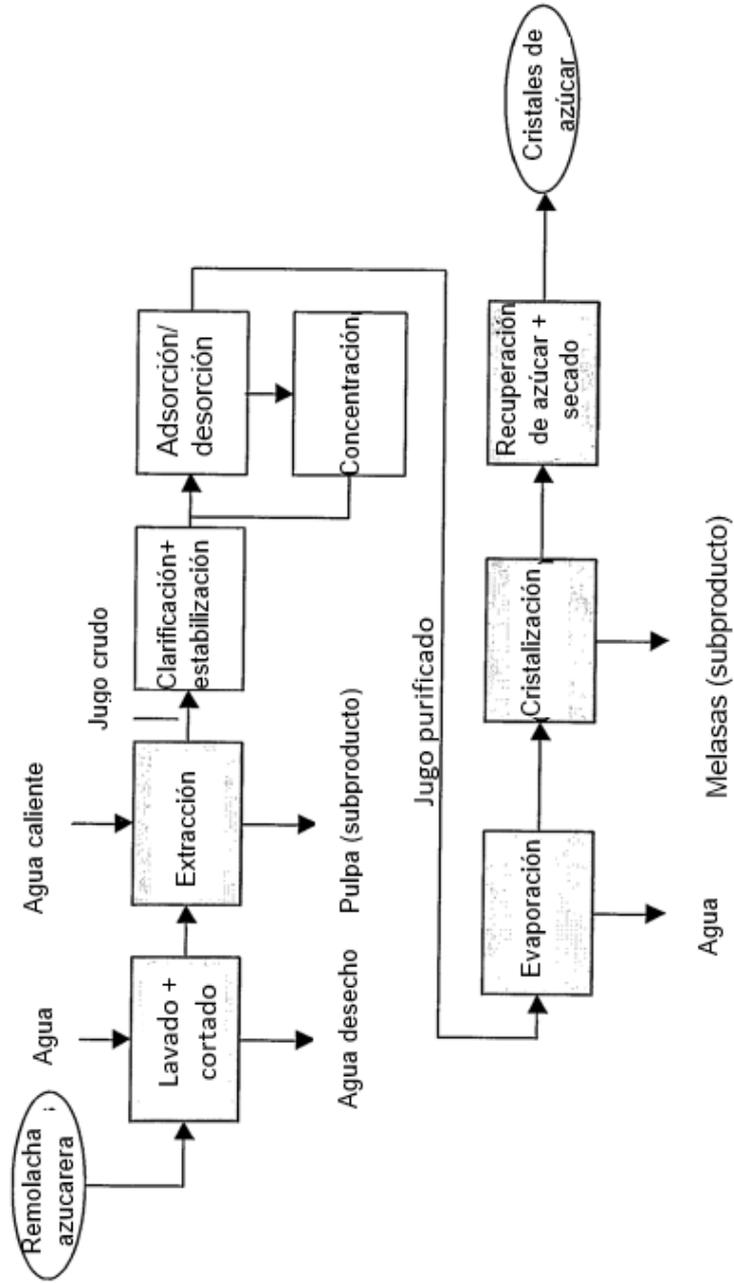


Fig. 3