



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 113**

51 Int. Cl.:
C13K 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01994871 .0**

86 Fecha de presentación : **28.12.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1354068**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.10.2003**

54 Título: **Recuperación de xilosa.**

30 Prioridad: **28.12.2000 FI 20002865**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

73 Titular/es: **Danisco Sweeteners Oy**
PI 213
48101 Kotka, FI

72 Inventor/es: **Heikkilä, Heikki;**
Mänttari, Mika;
Lindroos, Mirja y
Nyström, Marianne

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 271 113 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

Recuperación de xilosa.

5 **Antecedentes de la invención**

La invención se refiere a un procedimiento novedoso para recuperar xilosa a partir de productos hidrolizados de biomasa, por ejemplo a partir de un licor residual obtenido de un procedimiento de pulpado, típicamente a partir de un licor residual obtenido a partir de un procedimiento de pulpado al sulfito.

10 La xilosa es una materia prima valiosa para las industrias de las golosinas, los aromas y los sabores y concretamente como sustancia de partida en la producción de xilitol. La xilosa se forma en la hidrólisis de la hemicelulosa que contiene xilano, por ejemplo en la hidrólisis ácida directa de biomasa, en la hidrólisis enzimática o ácida de un producto hidrolizado previo obtenido a partir de biomasa mediante prehidrólisis (con vapor de agua o ácido acético, por ejemplo), y en procedimientos de pulpado al sulfito. Entre los materiales vegetales ricos en xilano se incluye el material de madera de diferentes especies de madera, concretamente madera dura, tal como abedul, chopo, haya, diferentes partes de cereales (tales como la paja y las cáscaras, concretamente las cáscaras del maíz y de la cebada y los carozos del maíz y las fibras del maíz), el bagazo, las cáscaras de cacao, las peladuras del algodón, etc.

20 La xilosa puede ser recuperada mediante cristalización, v.g. a partir de soluciones que contengan xilosa de diferente origen y pureza. Además de la xilosa, los licores de pulpado al sulfito residuales contienen, como componentes típicos, lignosulfonatos, productos químicos de la cocción con sulfito, ácido xilónico, azúcares oligoméricos, azúcares diméricos y monosacáridos (distintos de la xilosa deseada), y ácidos carboxílicos, tales como ácido acético, y ácidos urónicos.

30 Antes de la cristalización, hay una regla necesaria para purificar la solución que contiene xilosa obtenida como resultado de la hidrólisis del material celulósico hasta el grado de pureza requerido mediante diferentes métodos, tales como filtración para eliminar las impurezas mecánicas, ultrafiltración, intercambio iónico, decoloración, exclusión iónica o cromatografía o una combinación de los mismos.

35 La xilosa es producida en grandes cantidades en la industria de la pulpa, por ejemplo en la cocción con sulfito de materia prima de madera dura. La separación de xilosa a partir de tales licores de cocción se describe, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.631.129 (Suomen Sokeri Oy). En este procedimiento, el licor residual con sulfito es sometido a separación cromatográfica de dos etapas para formar fracciones sustancialmente purificadas de azúcares (v.g. xilosa) y lignosulfonatos. El primer fraccionamiento cromatográfico se lleva a cabo utilizando una resina en forma de una sal metálica divalente, típicamente en forma de una sal de calcio, y el segundo fraccionamiento cromatográfico se lleva a cabo utilizando una resina en forma de una sal metálica monovalente, por ejemplo en forma de una sal de sodio.

40 En la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.637.225 (Xirofin Oy) se describe un método para el fraccionamiento del licor de cocción con sulfito mediante un sistema de lecho móvil simulado cromatográfico secuencial que comprende al menos dos lechos de material de relleno seccionales cromatográficos, donde se obtiene al menos una fracción enriquecida con monosacáridos y una fracción enriquecida con lignosulfonatos. El material de los lechos del material de relleno seccionales es típicamente una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida en forma Ca^{2+} .

50 En la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.730.877 (Xirofin Oy) se describe un método para el fraccionamiento de una solución, por ejemplo un licor de cocción con sulfito, mediante un método de separación cromatográfica utilizando un sistema que comprende al menos dos lechos de relleno seccionales cromatográficos en diferentes formas iónicas. El material del lecho de relleno seccional del primer bucle del procedimiento está esencialmente en forma de catión divalente, por ejemplo en la forma Ca^{2+} , y en el último bucle esencialmente en forma de catión monovalente, por ejemplo en forma Na^+ .

55 En WO 96/27028 (Xirofin Oy) se describe un método para la recuperación de xilosa mediante cristalización y/o precipitación a partir de soluciones que tienen una pureza de xilosa comparativamente baja, típicamente del 30 al 60% en peso de xilosa sobre los sólidos secos disueltos. La solución de xilosa que se va a tratar puede ser, por ejemplo, un producto concentrado obtenido cromatográficamente a partir de un licor de pulpado al sulfito.

60 También se conoce el uso de técnicas de membrana, tales como ultrafiltración para purificar licores de pulpado al sulfito residuales (v.g. Papermaking Science and Technology, Book 3; Forest Products Chemistry, pág. 86, ed. Johan Gullichsen Hannu Paulapuro and Per Stenius, Helsinki University of Technology, publicado en cooperación con The Finnish Paper Engineer's Association and TAPPI, Gummerus, Jyväskylä, Finland, 2000). De este modo se pueden separar lignosulfonatos de elevada masa molar mediante ultrafiltración a partir de los componentes de elevada masa molar, tales como la xilosa.

65 Adicionalmente, en Database WPI Week 197827, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1978-48682A, XP002966280 y JP 53 059 698 A (Sanyo Kokusaku Pulp Co.) 29 de Mayo de 1978 se describe un método para la

producción de xilosa a partir de licor de desecho con sulfito de madera dura mediante ultrafiltración. El método se lleva a cabo (a) sometiendo el licor de desecho con sulfito de madera dura a ultrafiltración con penetración inversa, (b) reducción del contenido de ácido lignosulfónico del permeato a un valor del 20% en peso o menor, (3) concentración del licor obtenido y (4) extracción de la xilosa del líquido concentrado con un disolvente.

5 Es conocido el uso de ultrafiltración para separar compuestos que tienen una gran masa molar, tales como los lignosulfonatos presentes en un licor residual con sulfito, de compuestos que tienen pequeña masa molar, tales como la xilosa, con lo que los compuestos que tienen una gran masa molar (lignosulfonatos) son separados en el retentato y los compuestos que tienen una pequeña masa molar (xilosa) son enriquecidos en el permeato. El enriquecimiento
10 adicional de la xilosa a partir v.g. de sales es posible por ejemplo con métodos cromatográficos utilizando exclusión iónica.

La nanofiltración es un procedimiento de filtración con membrana impulsado por presión relativamente nuevo, que se sitúa entre la ósmosis inversa y la ultrafiltración. La nanofiltración retiene típicamente moléculas grandes y orgánicas
15 con una masa molar superior a 300 g/mol. Las membranas de nanofiltración más importantes son membranas de material compuesto elaboradas mediante polimerización interfacial. Las membranas de polietersulfona, las membranas de polietersulfona sulfonada, las membranas de poliéster, las membranas de polisulfona, las membranas de poliamida aromática, las membranas de poli(alcohol vínicico) y las membranas de polipiperazina son ejemplos de membranas de nanofiltración ampliamente utilizadas. Las membranas inorgánicas y cerámicas pueden ser utilizadas también para la
20 nanofiltración.

Es conocido el uso de nanofiltración para separar monosacáridos tales como glucosa y manosa de disacáridos y sacáridos superiores. La mezcla de partida que incluye monosacáridos, disacáridos y sacáridos superiores puede ser un producto hidrolizado de almidón, por ejemplo.

25 En la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.869.297 (Archer Daniels Midland Co.) se describe un procedimiento de nanofiltración para elaborar dextrosa. Este procedimiento comprende la nanofiltración de una composición de dextrosa que incluye como impurezas sacáridos superiores, tales como disacáridos y trisacáridos. Se obtiene una composición de dextrosa que tiene un contenido de sólidos de al menos el 99% de dextrosa. Las membranas de poliamidas aromáticas entrecruzadas han sido utilizadas como membranas de nanofiltración.

En WO 99/28490 (Novo Nordisk AS) se describe un método para la reacción enzimáticas de sacáridos y para la nanofiltración de la solución de sacárido tratada enzimáticamente que incluye monosacáridos, disacáridos, trisacáridos y sacáridos superiores. Los monosacáridos son obtenidos en el permeato, mientras que en el retentato se
35 obtiene un jarabe de oligosacáridos que contiene disacáridos y sacáridos superiores. Se recupera el retentato que incluye los disacáridos y los sacáridos superiores. Como membrana de nanofiltración se ha utilizado, por ejemplo, una membrana de polisulfona de material compuesto de película fina que tiene un tamaño de corte de menos de 100 g/mol.

40 La Patente de los Estados Unidos Núm. 4.511.654 (UOP Inc.) se refiere a un procedimiento para la producción de un jarabe con alto contenido de glucosa y maltosa tratando una provisión de partida que contiene glucosa/maltosa con una enzima seleccionada entre amiloglucosidasa y β -amilasa para formar una mezcla de reacción parcialmente hidrolizada, haciendo pasar la mezcla de reacción parcialmente hidrolizada resultante a través de una membrana de ultrafiltración para formar un retentato y un permeato, recircular el retentato a la etapa de tratamiento enzimático, y
45 recuperar el permeato incluyendo el jarabe con alto contenido de glucosa y maltosa.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 6.126.754 (Roquette Freres) se refiere a un procedimiento para la fabricación de un producto hidrolizado de almidón con un alto contenido de dextrosa. En este procedimiento, una leche almidonada es sometida a tratamiento enzimático para obtener un producto hidrolizado sacarificado materia prima. El
50 producto hidrolizado obtenido de este modo es sometido después a nanofiltración para recoger como permeato de la nanofiltración el producto hidrolizado de almidón deseado con un alto contenido de dextrosa.

La separación de xilosa de otros monosacáridos, tales como glucosa mediante técnicas con membrana no ha sido descrita en el estado de la técnica.

55 **Breve resumen de la invención**

El propósito de la presente invención es proporcionar un método para recuperar xilosa de un producto hidrolizado de biomasa, que es un producto hidrolizado de un material vegetal que contiene xilano, tal como un licor residual obtenido de un procedimiento de pulpado. El procedimiento de la invención reivindicada está basado en el uso de nanofiltración.

Según la presente invención, las etapas cromatográfica o de intercambio iónico complicadas e incómodas pueden ser reemplazadas completamente o parcialmente por técnicas con membrana de nanofiltración menos complicadas.
65 El procedimiento de la presente invención proporciona una solución de xilosa enriquecida en xilosa y libre de las impurezas convencionales de los productos hidrolizados de biomasa, tales como las presentes en un licor de pulpado al sulfito residual.

En la siguiente descripción y en las reivindicaciones adjuntas se proporciona una explicación más detallada de la invención.

Descripción detallada de la invención

A continuación se dará una explicación detallada de las realizaciones preferidas de la invención.

La invención se refiere a un procedimiento para producir una solución de xilosa a partir de un producto hidrolizado de una material vegetal que contiene xilano. El procedimiento de la invención está caracterizado por someter dicho producto hidrolizado de biomasa a nanofiltración y recuperar como permeato de la nanofiltración una solución enriquecida en xilosa.

El producto hidrolizado de biomasa útil en la presente invención es obtenido de la hidrólisis de un material vegetal que contiene xilano. El producto hidrolizado de biomasa puede ser obtenido a partir de la hidrólisis ácida directa de la biomasa, a partir de hidrólisis ácida o enzimática de un producto prehidrolizado obtenido de biomasa mediante prehidrólisis (con vapor de agua o ácido acético, por ejemplo), y a partir de procedimientos de pulpado al sulfito. Entre los materiales vegetales que contienen xilano se incluye el material de madera de diferentes especies de madera, concretamente madera dura, tal como abedul, chopo, haya, diferentes partes de cereales (tales como la paja y las cáscaras, concretamente las cáscaras del maíz y de la cebada y los carozos del maíz y las fibras del maíz), el bagazo, las cáscaras de cacao, las peladuras del algodón, etc.

El producto hidrolizado de biomasa utilizado como materia de partida en el procedimiento de la invención puede ser también parte de un producto hidrolizado de biomasa obtenido de la hidrólisis de una material basado en biomasa. Dicha parte del producto hidrolizado de biomasa puede ser un producto hidrolizado prepurificado obtenido v.g. mediante ultrafiltración o cromatografía.

En el procedimiento de la presente invención, se obtiene una solución de xilosa que tiene un contenido de xilosa de más de 1,1 veces, preferiblemente de más de 1,5 veces, muy preferiblemente de más de 2,5 veces el del producto hidrolizado de biomasa de partida (basándose en el contenido de sustancia seca), dependiendo, v.g. del contenido de xilosa y del pH del producto hidrolizado de biomasa y de la membrana de nanofiltración utilizada. Típicamente, se obtiene una solución de xilosa que tiene un contenido de xilosa de más de 1,5 a 2,5 veces el del producto hidrolizado de biomasa de partida (basándose en el contenido de sustancia seca), dependiendo, v.g. del contenido de xilosa y del pH del producto hidrolizado de biomasa y de la membrana de nanofiltración utilizada.

El producto hidrolizado de biomasa utilizado para la recuperación de xilosa según la presente invención es típicamente un licor residual obtenido a partir de un procedimiento de pulpado. Un licor residual típico útil en la presente invención es un licor de pulpado al sulfito residual que contiene xilosa, que es obtenido preferiblemente a partir de pulpado al sulfito ácido. El licor residual puede ser obtenido directamente a partir del pulpado al sulfito. También puede ser un licor de pulpado al sulfito concentrado o una descarga secundaria obtenida de la cocción con sulfito. También puede ser una fracción que contiene xilosa obtenida cromatográficamente a partir de un licor de pulpado al sulfito o un permeato obtenido mediante ultrafiltración de un licor de pulpado al sulfito. Además, es adecuado un licor residual post-hidrolizado obtenido a partir de una cocción neutra.

El licor residual útil en la presente invención es obtenido preferiblemente a partir de pulpado de madera dura. También es adecuado un licor residual obtenido a partir de pulpado de madera blanda, preferiblemente después de eliminar las hexosas v.g. mediante fermentación.

En la presente invención, el licor residual que se va a tratar puede ser también cualquier otro licor obtenido a partir de la digestión o hidrólisis de biomasa, típicamente material celulósico con un ácido. Semejante producto hidrolizado puede ser obtenido a partir de material celulósico por ejemplo mediante tratamiento con un ácido inorgánico, tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o dióxido de azufre, o mediante tratamiento con un ácido orgánico, tal como ácido fórmico o ácido acético. También se puede utilizar un licor residual obtenido a partir de un pulpado a base de disolvente, tal como el pulpado a base de etanol.

El producto hidrolizado de biomasa utilizado como sustancia de partida puede haber sido sometido a una o más etapas de pretratamiento. Las etapas de pretratamiento son seleccionadas típicamente entre intercambio iónico, ultrafiltración, cromatografía, concentración, ajuste de pH, filtración, dilución, cristalización y combinaciones de los mismos.

Un licor de pulpado al sulfito de madera dura residual también contiene otros monosacáridos en una cantidad típica del 10 al 30%, basándose en el contenido de xilosa. Entre dichos otros monosacáridos se incluyen v.g. glucosa, galactosa, ramnosa, arabinosa y manosa. La xilosa y la arabinosa son azúcares de pentosas, mientras que la glucosa, la galactosa, la ramnosa y la manosa son azúcares de hexosas. Además, el licor de pulpado al sulfito de madera dura residual incluye típicamente restos de productos químicos del pulpado y productos de reacción de los productos químicos de pulpado, lignosulfonatos, oligosacáridos, disacáridos, ácido xilónico, ácidos urónicos, cationes metálicos, tales como cationes calcio y magnesio, e iones sulfato y sulfito. La biomasa de producto hidrolizado utilizado como sustancia de partida también contiene restos de los ácidos utilizados para la hidrólisis de la biomasa.

ES 2 271 113 T3

El contenido de sustancia seca del producto hidrolizado de biomasa de partida tal como el del licor residual es típicamente del 3 al 50% en peso, preferiblemente del 8 al 25% en peso.

5 El contenido de sustancia seca del producto hidrolizado de biomasa de partida utilizado como alimentación para la nanofiltración es preferiblemente de menos del 30% en peso.

10 El contenido de xilosa del producto hidrolizado de biomasa de partida puede ser del 5 al 95%, preferiblemente del 15 al 55%, más preferiblemente del 15 al 40% y especialmente del 8 al 27% en peso, basándose en el contenido de sustancia seca.

El contenido de xilosa del licor residual que se va a tratar es típicamente del 10 al 40% en peso, basándose en el contenido de sustancia seca. Un licor residual obtenido directamente del pulpado al sulfito de madera dura tiene típicamente un contenido de xilosa del 10 al 20% en peso basándose en el contenido de sustancia seca.

15 El procedimiento puede contener también una o más etapas de pretratamiento. El pretratamiento antes de la nanofiltración es seleccionado típicamente entre el intercambio iónico, la ultrafiltración, la cromatografía, el ajuste de pH, la filtración, la dilución y combinaciones de los mismos. Antes de la nanofiltración, el licor de partida puede ser tratado preferiblemente mediante ultrafiltración o cromatografía, por ejemplo. Además, se puede utilizar una etapa de prefiltración para separar las sustancias sólidas antes de la nanofiltración. El pretratamiento del licor de partida puede comprender también concentración, v.g. mediante evaporación, y neutralización. El pretratamiento puede comprender también cristalización, con lo que el licor de partida puede ser también un licor principal obtenido de la cristalización de xilosa, por ejemplo.

25 La nanofiltración se lleva a cabo típicamente a un pH de 1 a 7, preferiblemente de 3 a 6,5, muy preferiblemente de 5 a 6,5. El pH depende de la composición del producto hidrolizado de biomasa de partida y de la membrana utilizada para la nanofiltración y de la estabilidad de los azúcares o de los componentes que vayan a ser recuperados. Si fuera necesario, el pH del licor residual se ajusta al valor deseado antes de la nanofiltración utilizando preferiblemente el mismo reactivo que en la fase de pulpado, por ejemplo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o MgO , por ejemplo.

30 La nanofiltración se lleva a cabo típicamente a una presión de 10 a 50 bar, preferiblemente de 15 a 35 bar. Una temperatura de nanofiltración típica es del 5 a 95°C, preferiblemente de 30 a 60°C. La nanofiltración se lleva a cabo típicamente con un flujo de 10 a 100 l/m²h.

35 La membrana de nanofiltración utilizada en la presente invención puede ser seleccionada entre membranas poliméricas e inorgánicas que tienen un tamaño de corte de 100 - 2.500 g/mol, preferiblemente de 150 a 1.000 g/mol, muy preferiblemente de 150 a 500 g/mol.

40 Entre las membranas de nanofiltración poliméricas típicas útiles en la presente invención se incluyen, por ejemplo, membranas de polietersulfona, las membranas de polietersulfona sulfonada, membranas de poliéster, membranas de polisulfona, membranas de poliamida aromática, membranas de poli(alcohol vinílico) y membranas de polipiperazina y combinaciones de las mismas. Las membranas de acetato de celulosa también son útiles como membranas de nanofiltración en la presente invención.

45 Entre las membranas inorgánicas típicas se incluyen, las membranas de ZrO_2 y de Al_2O_3 , por ejemplo.

50 Las membranas de nanofiltración preferidas se seleccionan entre las membranas de polisulfona sulfonadas y las membranas de polipiperazina. Por ejemplo, las membranas útiles específicas son: la membrana de nanofiltración Desal-5 DK (fabricante Osmonics) y la membrana de nanofiltración NF-200 (fabricante Dow Deutschland), por ejemplo.

55 Las membranas de nanofiltración que son útiles en la presente invención pueden tener una carga negativa o positiva. Las membranas pueden ser membranas iónicas, es decir, pueden contener grupos catiónicos o aniónicos, pero incluso son útiles las membranas neutras. Las membranas de nanofiltración pueden ser seleccionadas entre las membranas hidrófobas e hidrófilas.

La forma típica de las membranas de nanofiltración es en forma de lámina plana. La configuración de la membrana también puede ser seleccionada v.g. entre tubos, membranas espirales y fibras huecas. También se pueden utilizar membranas de "alta cizalla", tales como membranas vibradoras y membranas rotativas.

60 Antes del procedimiento de nanofiltración, las membranas de nanofiltración pueden ser pretratadas con detergentes alcalinos o etanol, por ejemplo.

65 En un procedimiento de nanofiltración típico, el licor que va a ser tratado, tal como un licor residual es alimentado a través de la membrana de nanofiltración utilizando las condiciones de temperatura y presión descritas antes. El licor es fraccionado de este modo en una fracción de baja masa molar que incluye la xilosa (permeato) y una fracción de alta masa molar que incluye los componentes no deseados del licor residual (retentato).

ES 2 271 113 T3

5 El equipo de nanofiltración útil en la presente invención comprende al menos un elemento de membrana de nanofiltración que divide la alimentación en una sección retentato y permeato. En el equipo de nanofiltración también se incluyen los medios para controlar la presión y el flujo, tales como bombas y válvulas y medidores del flujo y de la presión. En el equipo también se pueden incluir diferentes elementos de membrana de nanofiltración en diferentes combinaciones, dispuestos en paralelo o en serie.

10 El flujo del permeato varía según la presión. En general, a un intervalo de funcionamiento normal, a mayor presión, mayor flujo. El flujo también varía con la temperatura. Un incremento de la temperatura de funcionamiento incrementa el flujo. No obstante, con temperaturas superiores y con presiones superiores existe un incremento de la tendencia a la rotura de la membrana. Para las membranas inorgánicas, se pueden utilizar temperaturas y presiones superiores e intervalos de pH superiores que para las membranas poliméricas.

15 La nanofiltración según la presente invención se puede llevar a cabo por lotes o continuamente. El procedimiento de nanofiltración puede ser repetido una o varias veces. También se puede utilizar la recirculación del permeato y/o del retentato al recipiente de alimentación (filtración en modo de recirculación total).

20 Tras la nanofiltración, la xilosa puede ser recuperada del permeato, v.g. mediante cristalización. La solución sometida a nanofiltración puede ser utilizada tal cual para la cristalización, sin etapas de purificación y separación adicionales. Si se desea, el licor que contiene xilosa sometido a nanofiltración puede ser sometido a purificación adicional, v.g. mediante cromatografía, intercambio iónico, concentración v.g. mediante evaporación u ósmosis inversa, o eliminación del color. La xilosa también puede ser sometida a reducción, v.g. mediante hidrogenación catalítica, para obtener xilitol.

25 El procedimiento puede comprender también una etapa adicional de recuperación de una solución rica en ligno-sulfonatos, oligosacáridos, hexosas y sales divalentes como retentato.

30 Según la presente invención, la solución enriquecida en xilosa y recuperada como permeato también puede incluir otras pentosas, tales como la arabinosa. Dichas hexosas recuperadas en el retentato pueden comprender una o más de glucosa, galactosa, ramnosa y manosa.

La presente invención también proporciona un método para regular el contenido de xilosa del permeato regulando en contenido de sustancia seca del producto hidrolizado de biomasa, tal como un licor residual.

35 Además, la invención se refiere al uso de la solución de xilosa obtenida de este modo para la preparación de xilitol. El xilitol es obtenido reduciendo el producto de xilosa obtenido, v.g. mediante hidrogenación catalítica.

Las realizaciones preferidas de la invención serán descritas con más detalle en los siguientes ejemplos, que no deberán ser considerados limitantes del alcance de la invención.

40 En los ejemplos y a lo largo de la memoria y las reivindicaciones, se han utilizado las siguientes definiciones:

DS hace referencia al contenido de sustancia seca medido mediante titulación Karl Fischer, expresado como % en peso.

45 RDS hace referencia al contenido de sustancia seca refractométrica, expresado como % en peso.

Flujo hace referencia a la cantidad (litros) de solución que penetra a través de la membrana de nanofiltración durante una hora calculada por un metro cuadrado de superficie de membrana, l/(m²/h).

50 Obstrucción hace referencia a la diferencia de porcentaje en los valores de flujo de agua pura medida antes y después de la nanofiltración:

$$\text{obstrucción (\%)} = [(PWFb - PWFa) / PWFb] \times 100,$$

55 donde PWFb es el flujo de agua pura antes de la nanofiltración de la solución de xilosa y PWFa es el flujo de agua pura tras la nanofiltración de la solución de xilosa a la misma presión.

60 Retención hace referencia a la proporción de compuesto medido retenido por la membrana. A mayor valor de retención, menor es la cantidad del compuesto transferida a través de la membrana:

$$\text{Retención (\%)} = [(Alimentación - Permeato) / Alimentación] \times 100,$$

65 donde "Alimentación" hace referencia a la concentración de compuesto en la solución de alimentación (expresada v.g. en g/l) y "Permeato" hace referencia a la concentración de compuesto en la solución de permeato (expresada v.g. en g/l).

ES 2 271 113 T3

HPLC (para la determinación de carbohidratos) hace referencia a cromatografía líquida. Los carbohidratos (monosacáridos) han sido medidos utilizando HPLC con una columna de intercambio iónico en forma Pb^{2+} y detección RI, los disacáridos utilizando HPLC con una columna de intercambio iónico en forma Na^+ y el ácido xilónico utilizando HPLC con una columna de intercambio aniónico y detección PED.

5

El color (cuando fue determinado) fue medido mediante un método ICUMSA adaptado a pH 5.

Las siguientes membranas fueron utilizadas en los ejemplos:

10

-Desal-5 DK (una membrana de cuatro capas que consta de una capa de poliéster, una capa de polisulfona y dos capas patentadas, que tiene un tamaño de corte de 150 a 300 g/mol, una permeabilidad (25°C) de 5,4 l/(m²hbar) y una retención de $MgSO_4$ del 98% (2 g/l), fabricante Osmonics),

15

-Desal-5 DL (una membrana de cuatro capas que consta de una capa de poliéster, una capa de polisulfona y dos capas patentadas, que tiene un tamaño de corte de 150 a 300 g/mol, una permeabilidad (25°C) de 7,6 l/(m²hbar), una retención de $MgSO_4$ del 96% (2 g/l), fabricante Osmonics),

20

-NTR-7450 (una membrana de polietersulfona sulfonada que tiene un tamaño de corte de 500 a 1.000 g/mol, una permeabilidad (25°C) de 9,4 l/(m²hbar), una retención de NaCl del 51% (5 g/l), fabricante Nitto Denko), y

-NF-200 (una membrana de polipiperazina que tiene un tamaño de corte de 200 g/mol, una permeabilidad (25°C) de 7 - 8 l/(m²hbar), una retención de NaCl del 70%, fabricante Dow Deutschland).

Ejemplo 1

25

Nanofiltración de un licor de pulpado al sulfito residual utilizando diferentes membranas a diferentes valores de pH

30

Este ejemplo ilustra el efecto de la membrana y del pH sobre el funcionamiento de la nanofiltración (filtraciones C1, C3, C6 y C8). El licor a tratar era un caudal diluido de la cristalización de un licor de pulpado al sulfito a base de Mg obtenido del pulpado de madera de haya, que había sido purificado cromatográficamente utilizando una resina de intercambio iónico en forma Mg^{2+} . El pH de la solución se ajustó al valor deseado (ver la Tabla I) con MgO. Antes de la nanofiltración, el licor fue tratado mediante dilución (filtraciones C1 y C3), mediante filtración a través de un papel de filtro (filtración C6) o con dosificación de MgO combinada con filtración a través de un papel de filtro (filtraciones C7 y C8).

35

Se llevó a cabo una nanofiltración por lotes utilizando un equipo de nanofiltración formado por módulos de lámina plana de flujo transversal rectangulares con un área de membrana de 0,0046 m². Tanto el permeato como el retentado se volvieron a reciclar al recipiente de alimentación (filtración en modo de recirculación total). El volumen de alimentación fue de 20 litros. Durante la filtración, la velocidad de flujo transversal fue de 6 m/s y la presión fue de 10 Bar. La temperatura se mantuvo a 40°C.

40

45

En la Tabla I se presentan los resultados de las filtraciones en modo de recirculación total. Los valores del flujo en la Tabla I fueron medidos al cabo de 3 horas de filtración. La Tabla I muestra el contenido de sustancia seca (DS) en la alimentación (%), el contenido de xilosa en la alimentación y el permeato (basándose en el contenido de sustancia seca), el flujo de permeato a una presión de 18 bar y la reducción de flujo ocasionada por la obstrucción. Las membranas fueron Desal-5 DK y NTR-7450.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

ES 2 271 113 T3

TABLA I

Filtración Núm., membrana	PH	DS en la alimen- tación, % en peso	Xilosa en la alimen- tación % sobre DS	Xilosa en el permeato % sobre RDS	Flujo l(m ² /h)	Obstruc- ción, %
C1, Desal-5 - DK	3,4	8,1	22,6	27,4	31	1
C6* Desal-5 - DK	3,4	9,7	20,3	33,5	23	1
C7* Desal-5 - DK	5,9	8,2	27,1	55,2	58	3
C3, NTR-7450	3,4	7,6	24,3	29,9	25	29
C3, NTR-7450	6,1	8,3	21,8	34,5	43	25
C8, Desal-5 - DK	6,1	8,3	21,8	45	30	1

* valor medio de dos membranas

Los resultados de la Tabla I muestran que la nanofiltración proporciona concentraciones de xilosa de 1,5 a 2,5 veces las de la alimentación. Cuando el pH en la alimentación es alto, el contenido de xilosa en RDS en el permeato es alto. El contenido de xilosa en RDS en el permeato es alto por ejemplo cuando el pH es de 5,9 o 6,1. Adicionalmente, el flujo mejora incluso dos veces a valores de pH más altos. La membrana Desal-5 DK a pH alto proporciona los mejores resultados.

Ejemplo II

Nanofiltración a diferentes temperaturas

Se estudió el efecto de la temperatura utilizando el mismo equipo y la misma solución de licor residual que en el Ejemplo 1. La temperatura durante la nanofiltración se subió de 25°C a 55°C. La membrana era Desal-5 DK, y las condiciones de nanofiltración fueron las siguientes: pH 3,4, presión 16 bar, velocidad de flujo transversal 6 m/s, DS 7,8%. La concentración de la alimentación y la presión se mantuvieron constantes durante el experimento.

En la Tabla II se muestran los contenidos de xilosa en la alimentación y en el permeato, basándose en el contenido de sustancia seca (los valores del permeato son valores medios de dos membranas)

ES 2 271 113 T3

TABLA II

Temperatura, °C	Xilosa en la alimentación, % sobre la DS	Xilosa en el permeato, % sobre la RDS
25	24,5	23,8
40	24,5	29,9
55	24,6	34,6

Los resultados de la Tabla II muestran que a mayor temperatura, mayores concentraciones de xilosa pueden ser obtenidas.

Ejemplo III

(A) Pretratamiento con ultrafiltración

Se llevaron a cabo las ultrafiltraciones DU1 y DU2 en modo de concentración utilizando un filtro RE (filtro con rotación acrecentada). En este filtro, la pala gira próxima a la superficie de la membrana minimizando la polarización por concentración durante la filtración. El filtro era un filtro de rotación transversal fabricado en la empresa. La velocidad del rotor era de 700 rpm. En la filtración DU1, la membrana era C5F UF (una membrana de celulosa regenerada que tiene un tamaño de corte de 5.000 g/mol, fabricante Hoechst/Celgard). En la filtración DU2, la membrana era Desal G10 (una membrana de película fina que tenía un tamaño de corte de 2.500 g/mol, fabricante Osmonics/Desal).

Las filtraciones en modo de concentración fueron elaboradas utilizando un licor de pulpado al sulfito residual a base de Mg obtenido del pulpado de madera de haya. La filtración fue llevada a cabo a una temperatura de 35°C y a un pH de 3,6. Los resultados se presentan en la Tabla IIIa.

TABLA IIIa

Núm. de Filtración	Membrana	DS en la alimentación, %	Tiempo de filtración	Xilosa en la alimentación, % sobre DS	Xilosa en el permeato % sobre RDS
DU1	C5F	14,4	1 hora	16,3	23,2
DU1	C5F	22,0	23 horas	9,2	20,0
DU2	Desal G10	12,2	3 días	12,7	41,6

(B) Nanofiltración

Se llevó a cabo un experimento a escala de laboratorio de un día en el que se recogió el permeato con el mismo equipo que en el Ejemplo 1 (filtraciones DN1 y DN2). El licor que se iba a ser tratado era un licor de pulpado al sulfito residual a base de Mg obtenido del pulpado de madera de haya.

En la filtración DN1, el licor residual sometido a ultrafiltración (DU1 utilizando una membrana C5F) fue utilizado como solución de alimentación. El pH de la solución fue ajustado a 4,5 utilizando MgO, y el licor fue prefiltrado a través de un papel de filtro antes de la nanofiltración. La nanofiltración fue llevada a cabo a una presión de 19 Bar y a una temperatura de 40°C.

La filtración DN2 fue llevada a cabo utilizando el licor residual original diluido. Su pH había sido ajustado a 4,8 y la solución fue prefiltrada a través de un papel de filtro antes de la nanofiltración. La nanofiltración se llevó a cabo a una presión de 17 bar y a una temperatura de 40°C. Al cabo de aproximadamente 20 horas de filtración, se obtuvieron un volumen de permeato de 5 litros y un volumen de producto concentrado de 20 litros.

Ambas filtraciones DN1 y DN2 fueron llevadas a cabo a una velocidad de flujo transversal de 6 m/s. La obstrucción fue de aproximadamente el 1% en ambas filtraciones. La membrana de nanofiltración en ambas filtraciones fue Desal-5 DK.

ES 2 271 113 T3

En cada filtración DN1 y DN2, la membrana de nanofiltración fue pretratada de tres modos diferentes: (1) sin tratamiento, (2) lavando la membrana con etanol, y (3) lavando la membrana con un detergente alcalino.

Los resultados se muestran en la Tabla IIIB:

TABLA IIIB

Filtración	PH	DS en la alimentación, %	Xilosa en la alimentación, % sobre DS	Xilosa en el permeato % sobre RDS (1)/(2)/(3)	Flujo l/(m ² h) a las 20 h
DN1	4,5	10,7	21,1	24/35/49	14 19 bar
DN2	4,6	12,3	16,8	N.A.*/35/34	22/32 (17/19 bar)

(*N.A. = no analizado)

Los resultados de la Tabla IIIB muestran que la proporción de xilosa en los sólidos secos del permeato obtenido de la nanofiltración cambiaba algún tanto cuanto se utilizaba la nanofiltración como etapa de pretratamiento. Por otro lado, el lavado de la membrana con etanol o un detergente alcalino aumentaba el contenido de xilosa considerablemente.

Ejemplo IV

Nanofiltración a diferentes presiones

Se llevó a cabo un experimento DS1 utilizando un equipo de filtración DSS Labstak* M20 funcionando con filtración en modo de recirculación total (fabricante Danish Separation Systems AS, Dinamarca). El licor fue tratado de la misma manera que en el Ejemplo III. la temperatura fue de 35°C y la velocidad de flujo fue de 4,6 l/min. La membrana fue Desal-5 DK. Antes de los experimentos, el pH del licor residual fue ajustado a 4,5 y el licor fue prefiltrado a través de un papel de filtro.

Los resultados se muestran en la Tabla IVa.

El efecto del contenido de sólidos secos de la alimentación sobre el funcionamiento de la membrana se presenta en la Tabla 5.

TABLA V

DS en la alimentación	Xilosa en la alimentación, % sobre DS	Xilosa en el permeato, sobre DS		
		Desal-5 DK	Desal-5 DL	NF200
5,6	33,2	31	26	42
10,3	32,5	42	35	60
18,5	29,8	69	65	64

Con fines comparativos, los contenidos de otros carbohidratos (además de la xilosa), oligosacáridos, ácido xilónico, cationes metálicos (Ca²⁺ y Mg²⁺) así como iones sulfito y sulfato fueron analizados a partir de muestras tomadas de una ultrafiltración (DS4) en modo concentración a tres concentraciones diferentes (las muestras de la alimentación) y a partir de los permeatos correspondientes obtenidos de la nanofiltración con tres membranas de nanofiltración diferentes (las muestras de permeato).

Los resultados se muestran en la Tabla Va. En la Tabla Va, los números de las muestras A, B y C hacen referencia a muestras tomadas de la alimentación (licor sometido a ultrafiltración con una membrana Desal G10) en una filtración en modo de concentración a tres contenidos de sustancia seca diferentes (DS) de 5,6, 10,3 y 18,5, los números de

ES 2 271 113 T3

las muestras D, E y F hacen referencia a las muestras correspondientes tomadas del permeato obtenido a partir de la nanofiltración con una membrana Desal 5DK, los números de las muestras G, H e Y hacen referencia a las muestras correspondientes tomadas del permeato obtenido a partir de la nanofiltración con una membrana Desal 5DL, y los números de las muestras J, K y L hacen referencia a las muestras correspondientes tomadas del permeato obtenido a partir de la nanofiltración con una membrana NF 200.

En la Tabla Va, los contenidos de carbohidratos fueron analizados utilizando HPLC con una columna de intercambio iónico en forma Pb^{2+} y detección RI, de disacáridos utilizando HPLC con una columna de intercambio iónico en forma Na^+ y los contenidos de ácido xilónico utilizando HPLC con una columna de intercambio aniónico y detección PED.

TABLA IVa

Filtración	Presión	DS en la alimentación, % sobre DS	Xilosa en la alimentación, % sobre DS	Xilosa en el permeato % sobre RDS	Flujo l/(m ² h)
DS1	22 bar	11,4	17,3	24,5	18
DN2	35 bar	12,1	16,5	20,9	42

Se llevaron a cabo experimentos adicionales (filtraciones DV1 y DV2) utilizando un filtro VSEP (fabricante New Logic), que es un filtro con alta velocidad cizalla. Su eficacia está basada en el movimiento vibratorio que ocasiona una alta fuerza de cizalla sobre la superficie de la membrana. En la filtración DV1, la concentración de alimentación ha sido aumentada durante la filtración añadiendo nueva alimentación concentrada al recipiente. Al mismo tiempo también se aumentó la presión. En la Tabla V se muestra el contenido de xilosa basándose en el contenido de sólidos seco en la alimentación y en el permeato a dos concentraciones de sólidos secos de la alimentación.

TABLA IVb

Filtración	DS en la alimentación, %	Presión, bar	Xilosa en la alimentación, % sobre DS	Xilosa en el permeato % sobre RDS	Flujo l/(m ² h)
DV1	11 bar	21	16	20	75
DV2	21 bar	35	16	42	22

Se puede observar a partir de los resultados de las Tablas IVa y IVb que un incremento simultáneo de la presión de nanofiltración y del contenido de sustancia seca de la alimentación aumentaba el contenido de xilosa del permeato.

Ejemplo V

Nanofiltración a diferentes valores de sólidos secos de la alimentación

El licor que se iba a tratar fue el licor sometido a ultrafiltración de la filtración DU2 del Ejemplo III (la ultrafiltración había sido llevada a cabo con una membrana Desal G10 de Osmonic/Desal). La nanofiltración se llevó a cabo a una presión de 30 bar, una temperatura de 35°C y un pH de 5,3). Las membranas de nanofiltración fueron Desal-5 DK, Desal-5 DL y NF200.

Adicionalmente, la Tabla Vb muestra los contenidos de carbohidratos y algunos otros resultados analíticos del líquido de alimentación a un contenido de sustancia seca del 18,5% (muestra C anterior) y de las muestras de permeato correspondientes (muestras F, I y L anteriores) (ultrafiltración como etapa de pretratamiento; condiciones de nanofiltración: 35°C, 30 bar, pH 5,3, DS en la alimentación 18,5%, DSS LabStak® M20).

Tabla Va

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
	DS4. S1	DS4. S2	DS4. S3	DS4. DK1	DS4. DK2	DS4. DK3	DS4. DL1	DS4. DL2	DS4. DL3	DS4. NF1	DS4. NF2	DS4. NF3
Carbohidratos, % en DS												
-glucosa	3,0	3,8	3,9	1	1,4	2,8	1	1	1,9	2	3	3,9
-xilosa	33,2	32,5	29,8	31	42	69	26	35	65	42	60	64,0
-galactosa + ramnosa	1,9	1,9	1,9	0,7	1,0	1,6	0,7	0,9	1,5	1	1,5	2,1
-arabinosa	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6	n.a.	0,3	0,7	0,5	0,6	0,5
-manosa	3,2	3,2	3,3	1	1,5	2,7	1	1,5	2,6	2	3	3,2
Disacáridos, % en DS	0,5	0,5	0,5	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
Acido xilónico, % en DS	11,5	11,6	12,7	5	5	4	5	5	5	5	5	4,1
Metales (ICP), % en DS												
-Ca	0,12	0,11	0,11	0,7	0,4	0,1	0,7	0,5	0,1	0,4	0,3	0,1
-Mg	2,1	4,0	4,6	0,5	0,4	0,04	0,9	0,9	0,3	2,1	2,6	2,5
Sulfito (IC), † en DS	0,51	0,62	0,59	0,4	0,3	0,5	0,5	0,4	0,6	0,3	0,6	0,9
Sulfato (IC), † en DS	2,9	3,2	3,8	0,2	0,2	0,1	1	0,8	0,5	0,6	0,5	0,4

n.a. = no analizado

n.d. = no detectado

ES 2 271 113 T3

TABLA Vb

	Alimentación	Permeato			
	Permeato UF (Muestra C)	Desal-5 DK (muestra F)	Desal-5 DL (muestra I)	NF-200 (muestra L)	
5					
10	PH	5,4	4,8	4,9	5,2
	Conductividad mS/cm	13,1	2,2	2,8	4,5
15	Color I	99300	7050	12200	7540
	UV 280 nm, l/cm	350	17	16	18
20	Xilosa % sobre DS	29,8	69,0	65,0	64,0
25	Glucosa, % sobre DS	3,9	2,8	1,9	3,9
30	Acido xilónico, % sobre DS	12,7	4,0	5	4,1
35	Mg ²⁺ , % sobre DS	4,6	0,04	0,3	2,5
40	SO ₄ ²⁻ , % sobre DS	3,8	0,1	0,5	0,4

Las Tablas Va y Vb muestran que la nanofiltración concentraba eficazmente pentosas, tales como la xilosa y la arabinosa en el permeato, a la vez que se eliminaba una cantidad esencial de disacáridos, ácido xilónico, iones magnesio y sulfato de la solución de xilosa. En el permeato no se concentraban hexosas, tales como la glucosa, la galactosa, la ramnosa y la manosa.

La pureza de las soluciones de xilosa puede ser incrementada eficazmente mediante nanofiltración. Adicionalmente, las nanofiltración desmineraliza el licor residual eliminando el 98% de iones divalentes.

Ejemplo VI

Nanofiltración del licor residual a escala piloto

Se diluyeron con agua 340 kg de un licor de pulpado residual al sulfito a base de Mg para dar 1.600 l de una solución con un DS del 17%. El pH de la solución fue ajustado con MgO de pH 2,6 a pH 5,4. La solución se filtró con un filtro Seitz utilizando 4 kg de Arbocell® como coadyuvante de filtración. La nanofiltración se llevó a cabo utilizando un equipo con módulos Desal 5 DK3840 y una presión de entrada de 35 bar a 45°C. El permeato de la nanofiltración que contenía xilosa se recogió en un recipiente hasta que el flujo del permeato se redujo a un valor por debajo de 10 l/m²/h. El permeato recogido (780 l) se concentró con un evaporador hasta 13,5 kg de una solución con un DS del 64%. En la Tabla VI se presenta la composición de la alimentación y del permeato. Los contenidos de carbohidratos, ácidos e iones son expresados en % sobre DS.

65

ES 2 271 113 T3

TABLA VI

	Alimentación	Permeato
5 PH	5,0	5,2
DS, g/100 g	17,3	64,5
10 Xilosa	12,5	64,8
Glucosa	1,9	3,2
Galactosa + ramnosa	1,2	2,3
15 Arabinosa + manosa	1,3	3,0
Acido xilónico	3,7	3,2
Acido acético	1,4	3,7
20 Na ⁺	0,0	0,1
K ⁺	0,2	3,1
25 Ca ²⁺	0,1	0,1
Mg ²⁺	2,7	0,5
SO ₃ ⁻	<0,5	0,5
30 SO ₄ ²⁻	2,1	0,6

Ejemplo VII

35 *Nanofiltración utilizando cromatografía como pretratamiento y cristalización como post-tratamiento*

(A) Pretratamiento con cromatografía

40 Un licor de cocción al sulfito de un procedimiento de cocción a base de Mg²⁺ fue sometido a un procedimiento de separación cromatográfica con el fin de separar de allí la xilosa.

45 En el equipo utilizado para la separación cromatográfica se incluyeron cuatro columnas conectadas en serie, una bomba de alimentación, bombas de circulación, una bomba de agua eluyente así como válvulas de entrada y de producto para las diferentes corrientes del procedimiento. La altura de cada columna era de 2,9 m y cada columna tenía un diámetro de 0,2 m. Las columnas se cargaron con una resina de intercambio iónico de tipo gel ácido fuerte (Finex CS13GC) en forma Mg²⁺. El tamaño de lecho medio fue de 0,36 mm y el contenido de divinilbenceno fue del 6,5%.

50 El licor de cocción al sulfito se filtró utilizando tierra de diatomeas y se diluyó hasta una concentración del 48% en peso. El pH del licor fue de 3,3. El licor de cocción al sulfito estaba compuesto como se muestra en la Tabla VIIa de más abajo.

TABLA VIIa

Composición de la alimentación	% sobre DS
55 Xilosa	13,9
60 Glucosa	1,9
Galactosa + ramnosa	1,4
Arabinosa + manosa	1,9
65 Acido xilónico	4,5
Otros	76,4

ES 2 271 113 T3

El fraccionamiento cromatográfico fue llevado a cabo utilizando una secuencia SMB de 7 etapas como se muestra más abajo. La alimentación y el eluyente fueron utilizados a una temperatura de 70°C. El agua fue utilizada como eluyente.

5 Etapa 1: se bombearon 9 L de solución de alimentación en la primera columna a una velocidad de flujo de 120 l/h, en primer lugar se recogieron 4 L de la fracción de recirculación y después 5 L de la fracción de xilosa.

10 Etapa 2: se bombearon 23,5 L de la solución de alimentación en la primera columna a una velocidad de flujo de 120 l/h y se recogió una fracción residual de la misma columna. Simultáneamente se bombearon 20 L de agua en la segunda columna a una velocidad de flujo de 102 l/h y se recogió una fracción residual de la columna 3. Simultáneamente, se bombearon también 12 l de agua en la columna 4 a una velocidad de flujo de 60 L/h y se recogió una fracción de xilosa de la misma columna.

15 Etapa 3: se bombearon 4 L de solución de alimentación en la primera columna a una velocidad de flujo de 120 L/h y se recogió una fracción residual de la columna 3. Simultáneamente se bombearon 5,5 L de agua en la columna 5 a una velocidad de flujo de 165 l/h y se recogió una fracción de recirculación de la misma columna.

20 Etapa 4: Se hicieron circular 28 L de agua en el circuito cerrado del conjunto de columnas, formado por todas las columnas, a una velocidad de flujo de 130 L/h.

Etapa 5: se bombearon 4 L de agua en la columna 3 a una velocidad de flujo de 130 L/h y se recogió una fracción residual de la segunda columna.

25 Etapa 6: se bombearon 20,5 L de agua en la primera columna a una velocidad de flujo de 130 L/h y se recogió una fracción residual de la columna 2. Simultáneamente se bombearon 24 de agua en la columna 3 a una velocidad de flujo de 152 L/h y se recogió una fracción residual de la columna 4.

30 Etapa 7: Se hicieron circular 23 L en el circuito cerrado del conjunto de columnas, formado por todas las columnas, a una velocidad de flujo de 135 L/h.

Una vez que el sistema hubo alcanzado el equilibrio, se retiraron las siguientes fracciones del sistema: las fracciones residuales de todas las columnas, una fracción que contenía xilosa de la columna 4 y dos fracciones de recirculación de la columna 4. Los resultados incluyendo los análisis HPLC para las fracciones combinadas se muestran más abajo. Los contenidos de carbohidratos son expresados como % sobre DS.

TABLA VIIb

Fracción	Xilosa	Residual	Recirculación
Volumen, L	17	96	9,5
DS, g/100 ml	23,8	16,4	21,7
Xilosa	50,4	1,2	45,7
Glucosa	4,8	0,9	4,2
Galactosa + ramnosa	4,7	0,2	4,4
Arabinosa + manosa	5,9	0,4	5,8
Acido xilónico	6,9	3,5	7,8
Otros	27,3	93,8	32,1
PH	3,7	3,6	3,9

65 El rendimiento total de xilosa calculado a partir de estas fracciones fue del 91,4%.

ES 2 271 113 T3

(B) Nanofiltración de la fracción de xilosa

Se diluyeron con agua 325 kg de la fracción de xilosa obtenida de la separación cromatográfica anterior para dar 2.000 L de una solución con un del 14%. El pH de la solución se subió con MgO de pH 3,7 a 4,9 y la solución se calentó a 45°C. La solución calentada se filtró con un filtro Seitz utilizando 4 kg de Arbocell® como coadyuvante de filtración. La solución clara se sometió a nanofiltración con módulos Desal 5 DK3840 y una presión de entrada de 35 bar a 45°C. Durante la nanofiltración el permeato se recogió en un recipiente y la concentración continuó hasta que el flujo de permeato descendió a un valor por debajo de 10 l/m²/h. El permeato recogido (750 L) se concentró con un evaporador hasta 18,5 kg de una solución con un DS del 67%. En la Tabla VIIc se presenta la composición de la alimentación y del permeato evaporado. Los contenidos de carbohidratos, ácidos e iones se expresan en % sobre DS.

TABLA VIIc

	Alimentación	Permeato
PH	4,9	4,6
DS, g/100 g	13,5	4,6
Xilosa	50,4	76,0
Glucosa	4,1	2,0
Galactosa + ramnosa	4,7	2,5
Arabinosa + manosa	5,9	3,9
Acido xilónico	6,9	3,6
Acido acético	1,6	0,6
Na ⁺	0,0	0,0
K ⁺	0,1	0,6
Ca ²⁺	0,1	0,0
Mg ²⁺	2,0	0,2
SO ₄ ²⁻	2,31	0,1

(C) Post-tratamiento con cristalización

El permeato de la nanofiltración obtenido antes se sometió a cristalización para cristalizar la xilosa contenida allí. Se evaporaron 18,5 kg del permeato obtenido en la etapa (B) (aproximadamente 11 kg de DS) con un rotavapor (Büchi Rotavapor R-153) hasta un DS del 82%. La temperatura del baño del rotavapor era de 70 a 75°C durante la evaporación. Se colocaron 12,6 kg de la masa evaporada (10,3 kg de DS) en un cristizador de refrigeración de 10 litros. La temperatura de la camisa del cristizador era de 65°C. Se inició un programa de refrigeración lineal: de 65°C a 35°C en 15 horas. Después de eso el programa de refrigeración se prolongó de 34°C a 30°C en 2 horas, debido a la delgada masa. En la temperatura final (30°C) los cristales de xilosa se separaron mediante centrifugación (con una centrífuga Hettich Roto Silenta II; diámetro de la cesta 23 cm; aberturas de la rejilla 0,15 mm) a 3.500 rpm durante 5 minutos. La torta de los cristales se lavó mediante rociado con 80 ml de agua.

Se obtuvieron cristales de alta calidad en la centrifugación. La torta tenía un alto DS (100%), una alta pureza de xilosa (99,8% sobre el DS) y poco color (64). El rendimiento de la centrifugación fue del 42% (DS del DS) y del 54% (xilosa de la xilosa).

Parte de la torta de los cristales se secó en un horno a 55°C durante 2 horas. Se determinó que el tamaño medio de los cristales mediante análisis con tamiz era de 0,47 mm (CV% 38).

En la Tabla VIId se presenta el peso de la masa de cristales introducida en la centrífuga y el peso de la torta de cristales tras la centrifugación. En la Tabla también se da el DS y la pureza de la xilosa de la masa de cristalización final, la torta de los cristales así como la fracción del caudal.

Con fines comparativos, en la Tabla VIIe también se presentan los valores correspondientes para la glucosa, la galactosa, la ramnosa, la arabinosa, la manosa y los oligosacáridos.

TABLA VIId

Ensayos de centrifugación	Masa en la centrifuga g	Lavado ml	Lavado % sobre DS _{torta}	Torta g	Grosor de la torta cm	Masa		Torta		Pureza caudal % sobre DS	Rendimientos	
						DS % en peso	pureza % sobre DS	DS % en peso	pureza % sobre DS		DS/DS	xilosa/xilosa %
Centrifugación	922	80	26	313	1,0	81,8	76,8	100,0	99,8	60,6	42	54

TABLA VIIe

Nombre de la muestra	DS % en peso	pH (solución del 30-50% en peso)	Color	Carbohidratos				Na+columna
				Glucosa % sobre DS	Xilosa % sobre DS	Gal+Ram % sobre DS	Arab+Manosa % sobre DS	
Comienzo de la refrigeración	81,5	4,0	7590	2,2	77,8	3,0	4,2	0,0
Torta, lavado 80 ml	100,2	4,3	64	0,3	99,8	0,0	0,0	0,0
Caudal, lavado 80 ml	64,8	4,1	15.100	3,6	60,6	4,6	7,3	0,0

ES 2 271 113 T3

Ejemplo VIII

Nanofiltración del licor principal obtenido de la cristalización de la xilosa

5 Se diluyeron 300 kg del licor principal de la cristalización mediante precipitación de la xilosa con agua para dar 2.500 L de una solución con un DS del 16%. El pH de la solución se subió con MgO a pH 4,2 y la solución se calentó a 45°C. La solución calentada se filtró con un filtro Seitz utilizando 4 kg de Arbocell® como coadyuvante de filtración. La solución clara se sometió a nanofiltración con módulos Desal 5 DK3840, utilizando una presión de entrada de 35 bar a 45°C. Durante la nanofiltración el permeato se recogió en un recipiente y la concentración prosiguió hasta que el flujo de permeato descendió a un valor por debajo de 10 L/m²/h. El permeato recogido (630 L) se concentró con un evaporador hasta 19,9 kg de una solución con un DS del 60%. En la Tabla VIII se presenta la composición de la alimentación y del permeato evaporado. Los contenidos de los componentes (carbohidratos e iones son expresados en % sobre DS).

15 TABLA VIII

	Alimentación	Permeato
20 PH	4,2	3,5
DS, g/100 g	16,3	63,4
25 Xilosa	20,5	48,3
Glucosa	5,8	3,8
Galactosa + ramnosa	5,0	3,8
30 Arabinosa + manosa	6,8	6,1
Acido xilónico	13,6	14,0
Na ⁺	0,0	0,0
35 K ⁺	0,2	1,3
Ca ²⁺	0,1	0,0
Mg ²⁺	3,0	0,2
40 SO ₃ ⁻	<0,1	0,3
SO ₄ ²⁻	3,6	0,3

45 Se pretende que el estudio general anterior y los ejemplos experimentales sean únicamente ilustrativos de la presente invención, y no deben ser considerados limitantes. Son posibles otras variaciones en el espíritu y el alcance de esta invención y se pondrán de manifiesto para los expertos en la técnica.

ES 2 271 113 T3

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una solución de xilosa a partir de un producto hidrolizado de material vegetal que contiene xilano, **caracterizado** porque se somete dicho producto hidrolizado a nanofiltración y se recupera como permeato de la nanofiltración una solución enriquecida en xilosa.
2. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 1, **caracterizado** porque se recupera como retentato una solución que incluye lignosulfonatos, oligosacáridos, azúcares de hexosas y sales divalentes.
3. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque se recupera como permeato de la nanofiltración una solución de xilosa que tiene un contenido de xilosa de más de 1,1 veces, preferiblemente de más de 1,5 veces, muy preferiblemente de más de 2,5 veces el del producto hidrolizado de biomasa de partida, basándose en el contenido de sustancia seca.
4. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 3, **caracterizado** porque se recupera una solución de xilosa que tiene un contenido de xilosa de más de 1,5 a 2,5 veces el del producto hidrolizado de biomasa de partida, basándose en el contenido de sustancia seca.
5. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el contenido de sustancia seca del producto hidrolizado de partida es del 3 al 50% en peso, preferiblemente del 8 al 25% en peso.
6. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el contenido de producto hidrolizado de partida utilizado como alimentación en la nanofiltración es de menos del 30% en peso.
7. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el producto hidrolizado tiene un contenido de xilosa del 5 al 95%, preferiblemente del 15 al 55%, más preferiblemente del 15 al 40% y especialmente del 8 al 27% en peso, basándose en el contenido de sustancia seca.
8. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el producto hidrolizado de material vegetal que contiene xilano es un licor residual obtenido de un procedimiento de pulpado.
9. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 8, **caracterizado** porque el licor residual obtenido de un procedimiento de pulpado es un licor de pulpado al sulfito residual.
10. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 9, **caracterizado** porque el licor de pulpado al sulfito residual es un licor de pulpado al sulfito residual ácido.
11. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 9 o 10, **caracterizado** porque el licor de pulpado al sulfito residual es obtenido a partir de pulpado al sulfito de madera dura.
12. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 8, **caracterizado** porque el licor residual es un licor principal obtenido de la cristalización de xilosa.
13. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la nanofiltración es llevada a cabo a un pH de 1 a 7, preferiblemente de 3 a 6,5, muy preferiblemente de 5 a 6,5.
14. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la nanofiltración es llevada a cabo a una presión de 10 a 50 bar, preferiblemente de 15 a 35 bar.
15. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la nanofiltración es llevada a cabo a una temperatura de 5 a 95°C, preferiblemente de 30 a 60°C.
16. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la nanofiltración es llevada a cabo con un flujo de 10 a 100 litros/m²h.
17. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la nanofiltración es llevada a cabo utilizando una membrana de nanofiltración seleccionada entre las membranas poliméricas y orgánicas que tienen un tamaño de corte de 100 a 2.500 g/mol.
18. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 17, **caracterizado** porque el tamaño de corte de la membrana de nanofiltración es de 150 a 1.000 g/mol.
19. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 18, **caracterizado** porque el tamaño de corte de la membrana de nanofiltración es de 150 a 500 g/mol.

ES 2 271 113 T3

20. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, **caracterizado** porque la membrana de nanofiltración se selecciona entre las membranas iónicas.
- 5 21. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, **caracterizado** porque la membrana de nanofiltración se selecciona entre las membranas hidrófobas e hidrófilas.
- 10 22. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, **caracterizado** porque la membrana de nanofiltración se selecciona entre las membranas de acetato, las membranas de polietersulfona, las membranas de polietersulfona sulfonada, las membranas de poliéster, las membranas de polisulfona, las membranas de poliamida aromática, las membranas de poli(alcohol vinílico) y las membranas de polipiperazina y combinaciones de las mismas.
- 15 23. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 22, **caracterizado** porque la membrana de nanofiltración se selecciona entre las membranas de polietersulfona sulfonada y las membranas de polipiperazina.
- 20 24. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 22 o 23, **caracterizado** porque la membrana de nanofiltración se selecciona entre las membranas NF-200 y Desal-5 DK.
- 25 25. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 24, **caracterizado** porque la forma de la membrana de nanofiltración se selecciona entre láminas, tubos, membranas en espiral y fibras huecas.
- 30 26. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 25, **caracterizado** porque la membrana de nanofiltración se selecciona entre las membranas de tipo alta cizalla.
- 35 27. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 26, **caracterizado** porque la membrana de nanofiltración ha sido pretratada mediante lavado.
- 40 28. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 27, **caracterizado** porque el agente de lavado se selecciona entre el etanol y/o un detergente alcalino.
- 45 29. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el procedimiento de nanofiltración se repite al menos una vez.
- 50 30. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el procedimiento se lleva a cabo por lotes o continuamente.
- 55 31. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el procedimiento se lleva a cabo utilizando un equipo de nanofiltración que incluye varios elementos de nanofiltración dispuestos en paralelo o en serie.
- 60 32. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el procedimiento comprende también una o más etapas de pretratamiento.
- 65 33. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 32, **caracterizado** porque las etapas de pretratamiento se seleccionan entre intercambio iónico, ultrafiltración, cromatografía, concentración, ajuste de pH, filtración, dilución, cristalización y combinaciones de las mismas.
- 70 34. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el procedimiento comprende también una o más etapas de postratamiento.
- 75 35. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 34, **caracterizado** porque las etapas de postratamiento se seleccionan entre intercambio iónico, cristalización, cromatografía, concentración, ósmosis inversa y eliminación del color.
- 80 36. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 34, **caracterizado** porque el procedimiento comprende la reducción como una etapa de postratamiento para convertir la xilosa en xilitol.
- 85 37. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la solución enriquecida en xilosa y recuperada como permeato de la nanofiltración también incluye otros azúcares de pentosas.
- 90 38. Un procedimiento como se ha reivindicado en la reivindicación 37, **caracterizado** porque dichos otros azúcares de pentosas comprenden arabinosa.
- 95 39. Un procedimiento como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 38, **caracterizado** porque dichas hexosas recuperadas en el retentado de la nanofiltración comprenden una o más de glucosa, galactosa, ramnosa y manosa.