

Nº 1958

Expediente núm. _____



241994

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

ROHM & HAAS COMPANY, de nacionalidad

norleamericana domiciliado en 222 West Washington Square,

~~XXXX~~ Filadelfia, Pensilvania, E.U.A. ~~XXXX~~

por:

UN PROCEDIMIENTO DE RECUPERAR AZUCAR DESDE UN FLUIDO AZUCARADO QUE CONTENGA IMPUREZAS".



241994

Agente Sr. _____

ELZABURU

P - 17.028.-

A 33507 Case Italian
8388/57 etc.

REMUECHA I

241994



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

“UN PROCEDIMIENTO DE RECUPERAR AZUCAR DESDE UN FLUIDO AZUCARADO QUE CONTENGA IMPUREZAS”

Este invento se refiere a un perfeccionamiento en los procedimientos de fabricación de azúcar. Más en particular hace referencia a un método para la producción de azúcares y jarabes comestibles a partir de fuentes que contienen azúcar como la caña de azúcar y remolachas, zumos de frutas, productos derivados del maiz y melazas líquidas, incluyéndose aquellos productos que de otro modo no son apropiados para el consumo del hombre.

Con objeto de describir de modo completo el significado comercial del presente invento con respecto a la economía en el procedimiento realizado mediante el mismo, es conveniente llevar a

241994



5 cabo una comparación con los procedimientos de recuperación de
azúcar a partir de caña de azúcar y remolachas que corrientemen-
te y durante muchísimos años han estado en boga en todo el mundo.
Cuando se describa el presente invento en relación con estos pro-
cedimientos de la práctica anterior, será evidente el importante
avance que se ha realizado ahora en la industria de fabricación
de azúcar. Para facilitar la descripción del invento, se hará re-
ferencia a los dibujos adjuntos en los que:

10 La figura 1 es un cuadro esquemático que representa, en for-
ma de esqueleto, como las fases del presente invento pueden sus-
tituir a determinadas fases de los procedimientos anteriores, que
eliminan de este modo;

15 La figura 2 es un cuadro esquemático de una de las formas
que suponen un avance principal del invento en relación con la
práctica antigua, que está representado más en general en el pro-
ceso de fabricación completa indicado en la figura 1;

20 La figura 3A es un cuadro esquemático de otra forma que su-
pone un avance principal sobre la práctica antigua y que se ha
conseguido mediante el presente invento;

25 La figura 3B es todavía otra forma del aspecto principal
del invento en el nuevo proceso de fabricación aquí descrito;

La figura 4 es un gráfico que representa los resultados
del procedimiento descrito en el ejemplo 4;

25 La figura 5 es un gráfico que representa los resultados
del procedimiento descrito en el ejemplo 5;

La figura 6 es un gráfico que representa los resultados
del procedimiento descrito en el ejemplo 6;

La figura 7 es un gráfico que representa los resultados
del procedimiento descrito en el ejemplo 7;

30 La figura 8 es un gráfico que representa los resultados



241994

del procedimiento descrito en el ejemplo 8;

La figura 9 es un gráfico que representa los resultados del procedimiento descrito en el ejemplo 9;

La figura 10 es un gráfico que representa los resultados del procedimiento descrito en el ejemplo 10;

La figura 11 es un gráfico que representa los resultados del procedimiento descrito en el ejemplo 11;

La figura 12 es un gráfico que representa los resultados del procedimiento descrito en el ejemplo 12; y

La figura 13 es una representación esquemática de una instalación comercial en proceso continuo para la purificación de azúcar, utilizando el método del invento aquí descrito.

Refiriéndose a la figura 1, el proceso de fabricación de azúcar comienza con la fase 1 de extracción de jugos del azúcar que pueden proceder de una o varias fuentes posibles, por ejemplo de la lixiviación de remolachas cortadas formando un jugo de difusión o jugo bruto, de la trituración y compresión de caña de azúcar o de los diferentes frutos que contienen fluidos azucarados. Esta fase de extracción es antigua en la práctica; los diferentes métodos de llevarla a cabo son bien conocidos y se describen completamente por ejemplo en referencias como McGinnis, Beet-Sugar Technology, pags. 133-136 inclusive (Reinhold, New York city, 1951), y Spencer-Meade, A Handbook for Cane-Sugar Manufacturers and Their Chemists, pags. 26-28 inclusive (Wiley, New York city, 1929).

La segunda fase, o de purificación, puede ser también uno de una serie de procesos usuales. Esto puede comprender convenientemente la defecación por métodos como la adición de grandes cantidades de cal, y a continuación carbonatación de las mezclas con objeto de hacer posible la separación por filtración de determina-



241994

das impurezas, junto con las partículas de carbonato cálcico así formadas. Esta técnica de cal-carbonatación se ilustra por ejemplo en referencias como los ensayos de McGinnis y Spencer-Meade y así mismo en las patentes americanas números 2.697.041 y 2.776.229.

Otro método conocido en la práctica antigua para llevar a cabo la fase de purificación 2 es un tratamiento calco-sulfuros que es algo análogo al método de cal-carbonatación porque emplea repetidas filtraciones y calor.

El jugo azucarado clarificado, que ordinariamente tiene una pureza en azúcar del orden de 88-95% referido a los sólidos presentes, se somete a continuación a un primer tratamiento de cristalización 3 en un aparato de evaporación apropiado. Una parte del azúcar que se somete a esta primera fase de cristalización se recupera en forma de cristales puros en un recipiente 9 apropiado para ello. La práctica anterior al presente invento ha sido el hacer pasar las aguas madres que quedan después de esta primera cristalización a través de una segunda, tercera y si fuese necesario, a nuevas fases de cristalización, obteniendo cada vez una recuperación adicional de cristales de azúcar. Las aguas madres tienen una pureza en azúcar de un 75-85%, referido a los sólidos presentes, cuando se hacen pasar a los evaporadores para la segunda cristalización 4. Esta pureza en azúcar se reduce a un 70-75% después de la segunda fase de cristalización y a un 60% en las melazas que quedan después de la tercera fase de cristalización 5. En muchos procesos de fabricación de azúcar, este jarabe espeso de melazas se descarta como fuente de grandes cantidades de azúcar cristalizada, según se representa en 6 en la figura 1. Según se indica también en aquel punto en el diagrama esquemático, las melazas se han tratado además alternativamente con objeto de



241994

5 obtener azúcar o productos secundarios valiosos, como por ejemplo complementos de alimentación, a partir de las mismas. Sin embargo, la elaboración de las melazas para obtener cristales de azúcar comestibles purificados ha sido, hasta ahora, uno de los intentos menos interesantes desde el punto de vista industrial.

10 El presente invento proporciona un procedimiento que elimina la necesidad de las fases de cristalización que, según se indica en la figura 1, siguen normalmente a la primera fase de cristalización 3. El procedimiento mejorado es tan eficaz que elimina esencialmente la necesidad de disponer o elaborar posteriormente las melazas para obtener azúcar de las mismas, aunque todavía es posible obtener los componentes nutritivos contenidos en el residuo para su empleo en piensos, etc. Las primeras dos o tres fases que son familiares en la práctica antigua, es decir la extracción 1, la purificación 2 y la primera cristalización 3 pueden realizarse en cualquier forma preferida. El punto de desviación de los métodos de la práctica antigua para la fabricación de azúcar, que se llevará a la práctica en general, es el punto en el que las aguas madres se hacen pasar (véase figura 1) de la primera fase de cristalización 3 a una o más columnas cambiadoras de ión para conseguir la eliminación de las impurezas de forma que el líquido purificado resultante de las mismas pueda cristalizarse a continuación, bien haciéndolo pasar a un dispositivo evaporador separado o bien reciclando el líquido a los evaporadores empleados para la primera fase de cristalización 3. Sin embargo, el invento no está limitado al tratamiento de las aguas madres después de la primera cristalización. En determinadas circunstancias puede ser conveniente el tratamiento de los jugos clarificados procedentes de la fase de purificación 2 o incluso los jugos de difusión de la fase 1 sin defecación. En otros casos

15

20

25

30



será conveniente someter las aguas madres a una segunda cristalización como se representa en 3 en la figura 1 y tratar el líquido de esta segunda cristalización de acuerdo con este invento. Una aplicación particularmente valiosa del invento es en el tratamiento de las melazas de diferentes orígenes. Se ha descubierto que este proceso perfeccionado hace posible obtener en forma de cristales de azúcar purificados esencialmente todo el azúcar del 10 al 15% normalmente presente en los jugos de difusión u otros procedentes de la fase de extracción 1, siendo relativamente inconsistente el residuo de melazas que queda al final del nuevo proceso.

Según se representa además en los dibujos, existen diferentes métodos alternativos para llevar a cabo la fase de eliminación de impurezas mediante resinas cambiadoras de ión, que solamente se ha representado de modo general por 8 en la figura 1. Por ejemplo, según se representa en la figura 2, las aguas madres de la primera fase de cristalización 3 pueden dividirse convenientemente en dos porciones, en general aunque no es necesario en cantidades esencialmente iguales. Una parte de las aguas madres se hace pasar a través de una columna 8-a que contiene una resina cambiadora de anión. La otra parte de las aguas madres se hace pasar a través de otra columna 8b que contiene una resina cambiadora de catión. Las impurezas en las aguas madres se reducen considerablemente en cada una de estas columnas de resina y o bien se desprecian o se elaboran por otros métodos si se desea recuperar algunos de los otros componentes (como por ejemplo aminoácidos) de las mismas. El líquido azucarado del producto que sale de la columna cambiadora de anión es de naturaleza muy básica. Esto no es conveniente porque el calor aplicado durante la fase de concentración tendrá tendencia a convertir la sacarosa



en los sacaratos correspondientes a los cationes presentes en la solución que, a su vez, no podrá recuperarse en forma de azúcar puro por cristalización y dará lugar por tanto a pérdidas de una cantidad considerable de azúcar. De un modo análogo, el producto azucarado que sale de la columna cambiadora de catión es de naturaleza muy ácida; y esto no es conveniente porque, por exposición larga a las temperaturas elevadas, como por ejemplo en la fase de concentración, dará lugar a la inversión y, por tanto, a pérdidas del azúcar deseado.

El pH básico elevado del líquido procedente de la columna cambiadora de anión puede ajustarse, desde luego, mediante la adición de ácido al mismo. Asimismo, el pH ácido elevado del líquido procedente de la columna cambiadora de catión, puede ajustarse por adición al mismo de una base. Pero estas adiciones son muy poco convenientes porque darán lugar a la introducción de materiales inorgánicos, perjudiciales en el líquido azucarado, contrapestando así gran parte de la purificación que se había realizado haciendo pasar las aguas madres a través de las dos columnas cambiadoras de ión. Se prefiere, por tanto, mezclar en las proporciones adecuadas o necesarias, los líquidos purificados de cada una de las columnas con objeto de obtener un líquido purificado único de pH adecuado. Este líquido azucarado, purificado que tiene ajustado el pH, se trata por medio de una fase de concentración 11 y a continuación se cicla (a) o bien a la corriente principal de jugo clarificado obtenido de la fase 2 y a través de los mismos evaporadores empleados para la primera fase de cristalización 3 (según se representa como ejemplo en la figura 1), o bien (b) se dirige directamente a uno de los dispositivos de evaporación del sistema (como se representa en la figura 2) para la evaporación del líquido y cristalización del azúcar puro. La primera es la técnica



241054

preferida porque sirve para un tipo de operación comercial más eficaz; sin embargo, la última es totalmente aceptable en muchos casos. Según se indicó anteriormente, esta cristalización puede realizarse en aparatos separados y los cristales obtenidos de ellos combinarse con el azúcar obtenido de la primera fase de cristalización 3.

Otra alternativa al método representado en la figura 2 es hacer pasar las aguas madres de la primera fase de cristalización 3 a una columna cambiadora de ión (como se representa por 8a en la figura 3-A y por 8b en la figura 3-B) para eliminar las impurezas del líquido; y a continuación, en vez de tener que ajustar el pH del líquido básico o ácido por la técnica que acaba de describirse y que se representa en la figura 2, el ajuste de pH puede realizarse convenientemente haciendo pasar el líquido a través de otra columna cambiadora de ión que tenga resinas que sean capaces de efectuar su neutralización esencialmente. Este sistema puede continuar alternativamente por los procedimientos representados esquemáticamente en las figuras 3-A y 3-B. En el primero, las aguas madres pasan primeramente a través de la columna de resinas cambiadoras de anión representada por 8a; y el líquido azucarado, purificado, demasiado básico, que sale de la misma se hace pasar a continuación por una columna cambiadora de catión 10a. El producto saliente que resulta, que es el líquido azucarado, purificado, que ha sido ajustado al pH conveniente, se dirige a continuación o bien a los evaporadores empleados en la primera fase de cristalización 3 (como se indica en la figura 3-A), o bien a la instalación separada de evaporación, si se desea.

De un modo exactamente análogo, la modificación del invento que acaba de describirse puede realizarse todavía de otro modo de acuerdo con el diagrama representado en la figura 3-B. La única



241994

diferencia es que las aguas madres se hacen pasar primeramente por una columna cambiadora de catión 8b y el producto azucarado saliente, purificado, demasiado ácido, se hace pasar a continuación por una columna cambiadora de anión 10b. El líquido que sale de esta última columna tiene el pH adecuado para la máxima producción de azúcar y puede hacerse pasar a continuación o bien a través de los mismos evaporadores empleados en la primera fase de cristalización 3 (como se representa en la figura 3-B) o puede dirigirse a discreción a la instalación de evaporación separada.

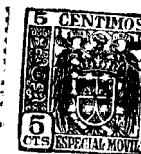
Con el esquema general de cómo puede utilizarse el presente invento para modificar la práctica ordinaria se dará a continuación una descripción de las diversas resinas cambiadoras de ión que se emplean en las columnas 8a, 8b, 10a y 10b así como una explicación de las fases del proceso que suponen el empleo de aquellas columnas de resina. Refiriéndose primeramente a la columna 8a, tal como se emplea en las modificaciones del proceso representadas por la figura 2 y figura 3-A puede emplearse una cualquiera de una serie de resinas cambiadoras de anión bien conocidas, disponibles comercialmente, aunque en general es preferible emplear una del tipo de amina cuaternaria. Con objeto de preparar la columna para su empleo, se convierte primeramente en su forma de sal, de preferencia en forma de cloruro; y a continuación se hace pasar por el lecho de la columna suficiente regenerador alcalino para que forme una franja en la mitad superior de la columna en la que la resina se ha convertido en la forma OH^- . El espesor de esta franja puede variar pero, en general, formará aproximadamente la cuarta parte más alta de la columna. Será satisfactorio hasta la mitad aproximadamente de la columna. A continuación se hace pasar agua de lavado a través de la columna para eliminar las sales formadas por el regenerador y la columna está

241994



dispuesta para la solución de azúcar.

Después que se ha hecho pasar por la columna la solución de azúcar, se hace pasar nuevamente agua, esta vez en una cantidad igual de dos a cuatro veces o más el volumen de la solución de azúcar. A continuación se hace pasar de nuevo un regenerador 5 alcalino (como por ejemplo NaOH, KOH, NH₄OH, Na₂CO₃, etc.) para producir una franja de resina en la forma hidroxílica en la mitad superior de la columna, la columna se lava y se repite el ciclo. Considerando el líquido entrante existen cuatro fases dis- 10 tintas para completar el ciclo: la solución de azúcar, el líquido del lavado de la solución de azúcar, el regenerador y el líquido del lavado del regenerador. Cuando estos cuatro líquidos pasan a través de la columna, el azúcar y las impurezas de la solución de azúcar se hallan redistribuidos de tal modo que per- 15 mitan la separación de fracciones del producto saliente, por lo menos una de las cuales contiene una relación de azúcar a impurezas esencialmente superior a la del líquido entrante y otra en la que esta relación es muy inferior. Generalmente es conveniente dividir el producto saliente en cuatro fracciones que, sin embar- 20 go, no corresponden a las cuatro fases del líquido entrante. Una fracción del producto saliente estará desprovista esencialmente de azúcar, pero contendrá cantidades considerables de impurezas. Puede tomarse después una fracción en la que la relación de azú- 25 car a impurezas sea bastante elevada. Esta puede ir seguida (y precedido si se desea) por una fracción en la que las impurezas y el azúcar se hallan en una relación que asegure su reciclado a través de la columna. Finalmente a continuación viene una fracción en la que el contenido de azúcar es muy bajo. Esta fracción, si se desea, puede combinarse con la primera fracción del ciclo siguiente. La 30 fracción de producto saliente que contiene el azúcar tendrá un pH



del orden de 11 a 12 ó más. Este pH es excesivo, ya que generalmente se desea un intervalo de 7 a 9 que hace posible la separación máxima del azúcar del líquido purificado con una destrucción mínima del azúcar por reacciones secundarias. En determinadas condiciones el pH puede ser tan bajo como de 5.

Según se explicó anteriormente en el esquema general, el pH de este líquido procedente de la columna cambiadora de anión puede reducirse mediante uno de una diversidad de métodos. Dos técnicas que se hallan dentro de los límites del presente invento son (1) la mezcla de una parte del líquido demasiado básico con una parte del líquido excesivamente ácido que sale de la columna 8b como en la figura 2, o (2) el paso del líquido básico a través de una columna cambiadora de catión como el 10a en la figura 3-A. En este último caso, es preferible utilizar como resina cambiadora de catión en la columna 10a un tipo ácido débil como por ejemplo uno de los materiales carboxílicos disponibles comercialmente, aunque, si se desea, puede emplearse un cambiador de catión fuertemente ácido. Sin embargo, en el último caso puede ser necesario tener algunas precauciones especiales con objeto de asegurarse de que el producto azucarado saliente, purificado, se ha ajustado en el intervalo de pH requerido de 5 a 9 y que no se halla demasiado ácido.

El procedimiento alternativo correspondiente al que acaba de describirse emplearía una resina cualquiera de la serie de resinas cambiadoras de catión bien conocidas y disponibles comercialmente, en la columna 8b (figuras 2 ó 3-B), aunque son preferibles las del tipo poliestireno con grupos ácido sulfónico nucleares. La mayor parte de la resina debe hallarse en forma de sal, preferentemente en forma sódica. Una franja de la resina localizada en la mitad superior de la columna se halla al principio



241994

en la forma de H^+ . El espesor de esta franja puede variar pero, en general, constituirá la cuarta parte superior de la columna o incluso la mitad. El producto que entra en el lecho de resina cambiadora de catión se halla en cuatro fases análogas a las que se han descrito anteriormente para las resinas cambiadoras de anión y análogamente pero de un modo esencialmente diferente, el azúcar y las impurezas de la solución de azúcar están redistribuidas de modo que permitan la separación de una fracción de productos salientes en la que la relación de azúcar a impurezas es muy elevada y otra fracción en la que la relación es muy baja. La fracción de producto saliente que contiene el azúcar tendrá un pH del orden de 1 a 3 ó superior. El regenerador, en este caso, será un ácido como por ejemplo H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 ó HCl diluidos.

Según se indicó anteriormente, este pH puede llevarse al valor apropiado por uno cualquiera de una serie de métodos. Dos técnicas que se hallan dentro de los límites del presente invento son (1) la mezcla de una parte del líquido ácido con una parte del líquido excesivamente básico que sale de la columna 8a como en la figura 2; o (2) el paso del líquido ácido a través de una columna cambiadora de anión como en 10b en la figura 3-B. En este último caso, es preferible emplear como resina cambiadora de anión en la columna 10b un tipo débilmente básico como, por ejemplo, uno de los materiales poliamínicos disponible comercialmente, aunque, si se desea, podría emplearse un cambiador de anión fuertemente básico. En este último caso, sin embargo, sería necesario tener en cuenta algunas precauciones especiales con objeto de asegurar que el producto saliente azucarado, purificado, se ajuste al intervalo del pH deseado.

El invento, en tanto en cuanto ha sido posible de determinar, actúa por lo menos en parte según se esquematizó anteriormen-



241994

te en virtud de un mecanismo químico que es esencialmente el que sigue. Los aminoácidos y la mayor parte de los complejos orgánicos que constituyen una gran parte de las impurezas del líquido azucarado, son de naturaleza anfótera. Los compuestos anfóteros presentan una disociación ácida o básica, es decir, tienen tendencia a pasar de una función catiónica a una aniónica y viceversa, al cambiar la acidez o alcalinidad de la solución. El cambio de la función catiónica a la función aniónica ocurre directamente con el pH de la solución; como corolario, el cambio de una función aniónica a una catiónica ocurre inversamente con respecto al pH. Por tanto, en el presente invento, el líquido azucarado que entra que pasa a través de la franja alcalina en la cabeza de la columna cambiadora de anión 8a se mantiene en forma alcalina, produciendo una función aniónica los aminoácidos y complejos orgánicos presentes en el líquido y rompiéndose al mismo tiempo los complejos organo-metálicos. Análogamente, el líquido entrante que pasa a través de la franja ácida en la cabeza de la columna cambiadora de catión 8b se convierte al estado ácido, produciendo los aminoácidos y complejos orgánicos presentes una función catiónica y rompiéndose al mismo tiempo los complejos organo-metálicos.

El resultado del proceso que acaba de describirse es provocar una redistribución del azúcar y de los aminoácidos y otras impurezas orgánicas de características semejantes, según se deducirá de la descripción y ejemplos que siguen.

En las fases siguientes, se añade una pequeña cantidad de ácido en la cabeza de la columna de resina cambiadora de catión para regenerar la forma H^+ de la franja original ácida y una pequeña cantidad de una solución básica se añade a la columna de la resina cambiadora de anión para regenerar la forma OH^- de la



franja alcalina original. La regeneración de los valores origina-
les de pH de estas bandas hace que los aminoácidos del líquido
azucarado del ciclo inmediato pasen por sus respectivos puntos
isoelectrónicos. Los aminoácidos que entran en contacto con la fran-
5 ja H^+ se vuelven catiónicos y se absorben por las resinas cambia-
doras de catión en forma de sal por debajo de la franja ácida;
los aminoácidos que entran en contacto con la franja OH^- se vuel-
ven aniónicos y se absorben por las resinas cambiadoras de anión
en forma de cloruro por debajo de la franja alcalina. Ejemplos de
10 estos aminoácidos y de sus puntos isoelectrónicos son el ácido glu-
támico (pI 3,2), aspártico (pI 2,8), etc. Cuando se alcanzan su-
cesivamente estos puntos, los aminoácidos se hacen susceptibles
a la absorción por la resina. La regeneración del pH original de
la franja ácida de las resinas en una columna y de la franja al-
15 calina de la resina en la otra columna, sirve además para elimi-
nar cualquiera de los aminoácidos del ciclo anterior por medio
de intercambio de catión en la primera y por intercambio de anión
en la última.

En una operación de fabricación continua, el aparato emplea-
20 do que compone la instalación en gran escala puede tener una for-
ma que, en general, está de acuerdo con cualquiera de las dispo-
siciones esquemáticas representadas en los dibujos. Aunque cual-
quier ingeniero químico con experiencia puede proyectar una ins-
talación adecuada con la información anterior y los dibujos ad-
25 juntos, puede servir de ayuda la referencia a una forma de lle-
varlo a cabo tal como se representa en el diagrama simplificado
de la figura 13. Para una mayor sencillez se ha representado so-
lamente una columna cambiadora de ión 27. Sin embargo, debe enten-
derse que en realidad se emplea una disposición de dos columnas,
30 una que contiene resinas cambiadoras de anión y la otra que con-



10
5
10
15
tiene resinas cambiadoras de catión. Estas columnas pueden emplearse en la disposición bilateral indicada en la figura 2 o las construcciones de una a continuación de otra indicadas en la figura 3-A y en la figura 3-B. Tal como se representa a modo de ejemplo en la figura 13, el líquido azucarado entra por el conducto 21 en el tanque colector 22. Una bomba 23 saca el líquido azucarado del tanque y lo lleva a través del tubo 24 a una válvula múltiple 25 y a continuación a través del tubo 26 a las columnas cambiadoras de ión representadas por 27. A la columna 27 se le suministra agua pura por medio del tubo 33, pasando por una llave de dos vías 34, conducto 35, mezclador 36, conducto 37, válvula múltiple 25 y conducto 26. La cantidad de agua empleada, que puede ser de dos a cuatro veces la del líquido azucarado introducido en la columna, se regula mediante un control de las válvulas 34 y 25.

20
25
El regenerador, que de preferencia es solución de ácido sulfúrico del 5 al 11%, se suministra a la resina cambiadora de catión por medio del conducto 40, pasando a través de la válvula 34, conducto 35, mezclador 36, conducto 37, válvula 25 y conducto 26. El mezclador 36 sirve para mezclar completamente el agua y el ácido antes de hacer circular la solución ácida. Análogamente, el álcali, que de preferencia es una solución diluida de hidróxido sódico, se introduce en la columna de resina cambiadora de anión a través del conducto de entrada 40, válvula 34, conducto 35, mezclador 36, etc. En la práctica, se emplearían, desde luego, mezcladores, conductos y válvulas separados para llevar el ácido a la columna cambiadora de catión y el álcali a la columna cambiadora de anión.

30
El proceso continuo emplea fundamentalmente las cuatro fases principales sucesivas del nuevo método, que se han descrito



5 anteriormente. Si se desea despreciar el primer producto saliente, puede hacerse salir por el vertedero haciéndolo pasar a través del conducto 28, válvula 25 y conducto 29. El producto saliente que contiene el azúcar se lleva por medio del conducto 28, válvula 25 y conducto 30 al tanque colector 31. El azúcar se hace pasar del tanque, a través del conducto 32, a los evaporadores 38.

10 Cuando se desea reciclar una parte del producto saliente, puede dirigirse a través del conducto 28, válvula 25 y conducto 30 al tanque 22 y utilizarse así en lugar de agua pura para la dilución del líquido azucarado antes de introducirlo en el cambiador. Esta fase alternativa tiene la ventaja adicional de reciclar fluidos que contienen todavía azúcar e introducirlos en el proceso nuevamente con objeto de aumentar el rendimiento final.

15 La simplicidad y eficacia de este método serán evidentes de modo inmediato a todos los prácticos en la materia a partir de la descripción anterior. Se observará, entre otras ventajas evidentes, que una ventaja especial se deriva siempre que se emplee para la recuperación de azúcar a partir de melazas, puesto que no es necesario ningún tratamiento previo engorroso; las melazas se diluyen simplemente con agua y se introducen directamente en el cambiador de ión sin necesidad de purificación preliminar, clarificación, precipitación, etc. Una ventaja particular es que las resinas cambiadoras de ión utilizadas en la práctica de este invento precisan, para todas las aplicaciones prácticas, un mínimo de regenerador. Esto hace que el proceso sea incluso más atractivo desde un punto de vista económico. Los cambios o sustituciones evidentes de los reactivos indicados se hallan completamente dentro de los límites del invento, por ejemplo, prácticamente cualquier solución de un ácido inorgánico puede sustituir al ácido sulfúrico y en lugar del hidróxido sódico puede utilizar-

20

25

30



se cualquier solución de álcali inorgánico. Otro procedimiento alternativo evidente es que en lugar de despreciar los compuestos orgánicos no azúcares, pueden dirigirse a un depósito intermedio conveniente del que puede recuperarse, si se desea, cualquiera de los componentes, como los aminoácidos.

A continuación se indica una serie de ejemplos que son aclaratorios del invento. En cada ejemplo, el método empleado comprende las siguientes partes esenciales. Excepto para los ejemplos 4 y 5, la columna cambiadora de ión se utilizó entre 7 y 10 ciclos antes de anotar ningún dato con objeto de conseguir que la columna de la resina alcanzara su equilibrio. En aquellos casos en que se mencione una resina cambiadora de catión, a menos que se especifique otra cosa, la resina utilizada fué una composición a base de estireno sulfonado como la que se describe en la patente americana número 2.366.007. Cuando se indique una resina cambiadora de anión, se utilizó una composición del tipo poliestireno amina cuaternaria, tal como se describe en la patente americana número 2.591.573, a menos que se indique específicamente otra cosa.

EJEMPLO I

En la práctica comercial real, el procedimiento se realiza en forma continua. Sin embargo, por conveniencia se emplean en este ejemplo aproximadamente 18 litros del líquido azucarado (después de diluir con agua 1:1) que resulta de la primera fase de cristalización 3 en el proceso representado en la figura 1. El líquido azucarado contiene sólidos que comprenden aproximadamente el 74% de sacarosa, aproximadamente un 18,0% de compuestos orgánicos no azucarados y aproximadamente 8,0% de productos inorgánicos no azúcares. Este líquido, que tiene aproximadamente un pH de



1994

5, 6 se hace pasar a través de una columna cambiadora de catión a temperatura ambiente y con una velocidad media de paso de unos 200 cc. por minuto. La columna, que es de 160 cm de espesor, contiene 15 litros de una resina sulfonada cambiadora de catión en la forma sódica, excepto la cuarta parte superior de la columna que se haya en forma hidrogenada al principio. La columna se prepara utilizando una resina comercialmente disponible que se sabe que ha sido fabricada por copolimerización de 92 a 96 partes de estireno y una 4 a 8 partes de divinil benceno, sulfonando el producto a continuación y lavando con agua para eliminar el ácido no utilizado. La conversión de la cuarta parte superior, aproximadamente, de esta resina en la forma hidrogenada se consigue por adición de 200 g de ácido sulfúrico de 66^o Baumé.

Detrás del líquido azucarado se fuerza a pasar agua por la columna, se toman pequeñas muestras del producto saliente de la columna y se analizan rápidamente para determinar el contenido en azúcar y en componente no azucarado de las mismas. Cuando el contenido en componente no azucarado disminuye casi hasta 0, los productos siguientes, que tiene un pH de 3, se recogen en un recipiente separado. Los productos salientes anteriores que contienen los productos no azucarados se apartan mientras tanto a otro sitio para tratarlos con objeto de recuperar los aminoácidos etc.

Simultáneamente, otros 3 litros y medio de este mismo líquido azucarado se hacen pasar de un modo análogo a través de una columna cambiadora de ión de tamaño equivalente. Esta columna, sin embargo, contiene una resina tipo poliestireno amina cuaternaria asequible comercialmente, estando las tres cuartas partes inferiores de la misma en la forma cloruro. Esta resina es sabido que se obtiene por reacción de un compuesto aromático monovinílico polimerizado con uniones transversales, como el estireno,



241994

con un agente de clorometilación y a continuación haciendo reaccionar el polímero clorometilado con una amina terciaria. La cuarta parte superior de la columna contiene gránulos que se hallaban originalmente en la forma cloruro pero que se convierten en forma hidroxílica haciendo bajar una pequeña cantidad de una solución diluída de hidróxido sódico a través de la columna al principio.

Detrás del líquido azucarado se fuerza a pasar agua por la columna. Se toman repetidas veces pequeñas muestras de los productos salientes de la columna y se analizan para determinar el contenido en azúcar y en productos no azucarados de las mismas. Cuando el contenido en productos no azucarados disminuye casi a cero, los productos siguientes que tienen un pH combinado de 11-12 se recogen en un recipiente separado. Entretanto, los productos salientes anteriores que contienen los productos no azucarados se desvian a otro sitio para el proceso de recuperación de aminoácidos. A medida que los productos salientes azucarados de la primera y segunda columna cambiadoras de ión se introducen en sus respectivos recipientes, una corriente de cada uno de estos recipientes se hace pasar a un tercer recipiente de mezclado que está provisto de un medidor de pH de lectura constante. Se aumenta o disminuye una u otra de las corrientes a medida que sea necesario con objeto de mantener el pH de la corriente mixta en un valor constante entre 5 y 9, preferentemente de 7 a 9. Esta corriente mixta se hace pasar a un aparato de evaporación para cristalizar los cristales de azúcar puro del líquido.

EJEMPLO II

Se sigue el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 con otra muestra de líquido azucarado, utilizando la columna cambiadora de ión que contiene la resina cambiadora de catión hasta el



241994

punto en que los productos salientes azucarados que tienen un pH de 3 se recogen en un recipiente separado. A continuación, estos productos se hacen pasar a una columna cambiadora de anión que es análoga en todos aspectos a la columna cambiadora de catión, excepto que contiene una resina cambiadora de anión a base de poliestireno, de tipo poliamínico, que se obtiene por clorometilación de poliestireno con uniones transversales y haciéndolo reaccionar con una amina primaria o secundaria dando una resina débilmente básica. El producto que sale de esta segunda columna, que tiene un pH de 8,0 se hace pasar a través de un aparato de evaporación para concentrar los cristales de azúcar puro del líquido.

EJEMPLO III

Se sigue el mismo procedimiento con otra muestra de líquido azucarado como en el ejemplo 1, utilizando la columna cambiadora de ión que contiene la resina cambiadora de anión hasta el punto en que los productos salientes azucarados que tienen un pH de 11 aproximadamente se recogen en un recipiente separado. A continuación este producto se hace pasar a una columna cambiadora de catión que es análoga en todos aspectos a la columna cambiadora de anión, excepto que contiene una resina cambiadora de catión de tipo carboxílico, como por ejemplo las resinas comercialmente asequibles de ácido polimetacrílico con uniones transversales. El producto saliente de esta segunda columna, que tiene un pH de 5,5, se hace pasar a un aparato de evaporación para concentrar los cristales de azúcar puro del líquido.

EJEMPLO IV

En este caso se tomaron muestras de los productos salientes a intervalos de 5 litros y se analizó cada muestra. Se empleó una columna aniónica de resina. Se hicieron pasar a través de la



24134

columna aproximadamente 12 kgs. de las aguas madres, diluidas al 1:1 en volúmen con el líquido reciclado, (en lugar de agua nueva) de un experimento previo dando 18 litros, seguidos de 160 litros de agua. Las aguas madres se analizaron y se encontró que esta-
 5 ban formadas de:

72,5% de sólidos
 55,6% sacarosa
 76,7% de pureza
 pH 9,8

Los resultados fueron los siguientes:

	Producto saliente Litros acumulados	Sustancias secas % sólidos/vol.	% Azucar	Pureza del azúcar	No azúcar res, Tot. %	pH
	5	6.65	0.11		6.54	11.2
	10	5.90	0.10		5.80	11.0
	15	4.75	0.08		4.67	11.0
	20	2.90	0.08		2.82	11.0
	25	1.10	0.06		1.04	11.0
	30	.40	0.04		.36	11.0
	35	.40	0.03		.37	11.8
15	40	.60	0.03		.57	12.0
	45	1.0	0		1.0	12.
	50	1.7	0.17	10	1.53	12.
	55	3.10	.52	16.8	2.58	12.
	60	5.60	2.01	35.9	3.59	12.
	65	8.55	4.46	52.2	4.09	12.
	70	11.18	7.23	64.7	3.95	12.
	75	12.87	9.15	74.0	3.22	12.
	80	12.42	9.60	77.3	2.82	12.
	85	11.65	9.97	85.6	1.68	12.
20	90	10.80	9.49	87.9	1.31	12.
	95	10.20	9.13	89.5	1.07	12.
	100	9.82	8.78	89.4	1.04	12.
	105	9.28	8.39	90.4	.89	12.
	110	8.42	7.76	92.2	.66	11.6
	115	7.00	6.65	95.	.35	11.2
	120	5.80	5.58	96.2	.22	11.0
	125	4.80	4.64	96.7	.16	10.8
	130	3.90	3.78	96.9	.12	10.8
	135	3.15	3.05	96.8	.10	10.8
25	140	2.65	2.57	97.0	.08	10.8
	145	2.25	2.25	100.	0.	10.8
	150	2.03	1.95	96.1	.08	10.8
	155	1.80	1.74	97.7	.06	11.0
	160	2.00	1.71	85.5	.29	11.8
	165	2.59	1.72	66.4	.87	11.8
	170	3.25	1.81	55.7	1.44	11.8
	175	4.15	1.73	41.7	2.42	11.7
	180	5.15	1.80	35.	3.35	11.5



1934

Composición media de las fracciones 16-30 (litros 80 a 150)
que contenían la parte principal de azúcar:

% de sólidos	7,00
% de sacarosa	6,25
% de pureza	89,4
pH	11,6

5

Estos datos se han representado gráficamente en la figura 4.

EJEMPLO V

En este caso, las aguas madres eran exactamente las mismas que en el ejemplo precedente con respecto a cantidad, análisis, dilución etc. La única diferencia fué que se empleó una columna catiónica. Los resultados fueron los siguientes:

10

Producto saliente Litros, acumulados	Sustancias secas % sólidos/vol.	% azúcar	Pureza del azúcar	No azuca- res, Tot.%	pH
10	0.50	0.04		0.46	2.2
15	0.40	0.		0.40	2.35
20	0.50	0.		0.50	2.35
25	0.70	0.21		0.49	2.35
30	1.85	1.22	65.9	1.63	2.10
35	4.50	3.79	84.2	1.71	1.85
40	8.45	7.51	88.9	0.94	1.70
45	12.8	11.75	92.1	1.01	1.60
50	16.4	15.24	92.8	1.18	1.60
55	17.6	16.38	93.0	1.24	1.60
60	16.6	15.25	91.8	1.37	1.80
65	14.4	12.89	89.4	1.51	2.
70	11.75	10.11	86.0	1.64	2.30
75	9.35	7.68	82.1	1.67	2.20
80	7.46	5.69	76.3	1.77	2.25
85	5.92	4.22	71.3	1.55	2.25
90	4.72	3.17	67.2	1.72	2.35
95	3.84	2.39	62.2	1.45	2.40
100	3.10	1.84	59.4	1.26	2.35
105	2.56	1.40	54.6	1.16	2.40
110	1.95	1.00	51.2	0.85	2.45
115	1.75	0.83	47.3	0.92	2.45
120	1.60	0.67	41.8	0.93	2.15
125	2.03	0.52	25.6	1.51	1.45
130	2.80	0.42	15.0	2.38	1.25
135	3.70	0.35	9.47	3.40	1.15
140	4.83	0.31	6.42	4.52	1.05
145	5.45	0.28	5.14	5.17	0.80
150	5.35	0.27	5.05	5.08	0.90
155	4.55	0.24	5.3	4.31	0.90
160	3.10	0.21	6.8	2.89	1.15
165	1.90	0.16	8.4	1.74	1.30
170	1.15	0.13		1.02	1.55
175	0.80	0.10		0.70	1.75
180	0.60	0.08		0.52	1.95

15

202

25

30



241994

Composición media de las fracciones 6-18 (litros 35-95)

que contienen la parte principal del azúcar:

% de sólidos	10,36
% de sacarosa	9,0
% de pureza	87,0
pH	1,95

5 Estos datos se representan gráficamente en la figura 5.

Los ejemplos siguientes (6 a 12) se refieren al empleo del presente invento para producir azúcar de todo tipo de melazas. La facilidad y eficacia con que actúa el invento para la obtención de azúcar a partir de estas fuentes, según se ilustra en estos ejemplos, puede apreciarse mejor si se conocen los fallos comparativos de la práctica anterior para lograr un método satisfactorio con este objeto. (Desde luego, se piensa que si los fabricantes de azúcar utilizan el presente invento pronto en sus operaciones de fabricación, pocas melazas se tratarán de este modo).

15 Es bien sabido que las melazas, dependiendo del origen del producto, contienen un 60% de azúcar. Esta fuente de azúcar ha sido considerada durante mucho tiempo por los fabricantes como una que podría ser extraordinariamente aprovechable para su industria. La economía sería evidentemente muy grande.

20 Aunque era conocido el gran valor de obtener azúcar a partir de las melazas, no ha sido realizable hasta ahora comercialmente desde un punto de vista económico. Algunos especialistas han probado la aplicación de diversas técnicas de cambio iónico al problema, puesto que dichos procesos se han utilizado con éxito para la purificación de azúcar de jugos de remolacha y similares, pero hasta ahora estos esfuerzos para la obtención de azúcar de las melazas han resultado infructuosos.

25 En cada uno de los ejemplos 6 a 12 se utilizaron unos 15 litros de la resina, produciendo esta cantidad un lecho de resina de aproximadamente 160 cm de espesor. En los ejemplos 6 a 9 se

30



Los datos específicos y gráficas que siguen no indicarán el hecho de que una parte considerable de los productos no azúcares hayan sido eliminados en los primeros litros de producto saliente. Sin embargo, esto debe de entenderse.

EJEMPLO VI

5 Se preparó una columna que contenía partículas de una resina cambiadora de anión de tipo poliestireno amina cuaternaria en la forma cloruro utilizando el tipo de resina AMBERLITE IRA-400 fabricada por la Rohm & Haas Company, Philadelphia, Pennsylv-
10 ania, E.U. Es sabido que esta resina se obtiene por reacción de un compuesto aromático monovinílico, polímero con uniones transversales, como el estireno, con un agente de clorometilación y a continuación haciendo reaccionar el polímero clorometilado con una amina terciaria. La columna de partículas de resina tenía
15 160 cm de espesor. Se hicieron pasar a través de la columna unos 3,6 litros de una solución de melazas formada de 1,5 litros de melazas y 2,1 litros de agua en una relación 1:1 en peso, que tenía un peso específico de 1,4 y mantenida a una temperatura ambiente
20 aproximadamente de 23° C, a una velocidad media de la corriente de unos 200 cc por minuto. Los análisis de la solución de melazas diluida indicaron que tenía un pH de 9,25 y contenía 41,04% de sustancias secas, según se determinó refractométricamente, de las cuales el 23,80% era sacarosa, según se determinó refractométricamente, y el resto de 17,24% estaba formado por componentes
25 no azúcares. La pureza media del azúcar determinada por la proporción azúcar/sustancias secas, fué 57,99%.

Con objeto de determinar la eficacia de la columna para la separación del azúcar de los componentes no azúcares, se tomaron muestras de cada litro saliente separadamente y se analizaron, a
30 partir del sexto litro. Los resultados se relacionan a continua-



ción y se han representado asimismo gráficamente en la figura 6.

Muestra del pro- ducto saliente	Sustancias secas % de sólidos/vol.	% de azúcar	Pureza del azúcar	No azuca res, Tot. %	pH
6 ^o litro	0.20	--	--	0.20	10.55
7 ^o litro	1.85	--	--	1.85	11.20
8 ^o litro	8.75	1.20	13.71	7.55	12.50
9 ^o litro	17.52	7.84	44.75	9.68	12.50
10 ^o litro	22.30	14.54	65.20	7.76	12.50
11 ^o litro	21.88	15.90	72.67	5.98	12.50
12 ^o litro	18.28	13.90	76.04	4.38	12.50
13 ^o litro	14.85	11.40	76.77	3.45	12.40
14 ^o litro	12.27	9.62	78.40	2.65	12.40
15 ^o litro	8.62	6.84	79.35	1.78	12.30
16 ^o litro	6.62	5.24	79.15	1.38	12.30
17 ^o litro	5.23	4.17	79.73	1.06	12.10
18 ^o litro	4.27	2.76	64.64	1.51	12.10
19 ^o litro	6.77	1.32	19.50	5.45	12.10
20 ^o litro	7.53	0.30	--	7.23	12.30
21 ^o litro	6.32	-0.10	--	6.32	12.10
22 ^o litro	5.47	-0.16	--	5.47	12.10
23 ^o litro	3.87	-0.04	--	3.87	12.20
24 ^o litro	0.92	--	--	0.92	10.55
25 ^o litro	0.20	--	--	0.20	9.57
26 ^o litro	0.10	--	--	0.10	9.41
27 ^o litro	0.05	--	--	0.05	9.32

EJEMPLO VII

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 6 con las siguientes excepciones o cambios. La temperatura ambiente siguió siendo de 23° C, pero la velocidad media de la corriente de la solución de melazas a través de la columna fué de unos 180 cc por minuto. Los análisis de las soluciones diluídas de melaza indicaron que tenía un peso específico de 1,4, un pH de 8,95 y que contenía 40,7% de sustancias secas, de las cuales 23,70% era sacrosa y el resto de 17,20% estaba formado de componentes no azúcares. La pureza media del azúcar, determinada por la proporción de azúcar: sustancias secas fué de 57,85%. Los resultados, partiendo nuevamente del sexto litro que pasa a través de la columna cambiadora de ión, se relacionan a continuación y se representan asimismo gráficamente en la figura 7.



Muestra de producto saliente	Sustancias secas % sólidos/vol.	% de azúcar	Pureza del azúcar	No azuca res, Tot. %	pH
6 ^a litro	0.30	--	--	0.30	10.20
7 ^a litro	1.74	0.12	--	1.62	10.70
8 ^a litro	8.22	0.80	9.73	7.42	11.85
9 ^a litro	16.52	6.94	42.01	9.58	12.10
10 ^a litro	20.69	15.30	64.28	7.39	12.10
11 ^a litro	21.64	15.44	71.35	6.20	12.05
12 ^a litro	20.04	14.78	73.75	5.26	12.05
13 ^a litro	17.92	13.60	75.89	4.32	11.95
14 ^a litro	13.81	10.84	78.49	2.97	11.90
15 ^a litro	10.49	8.40	80.08	2.09	11.95
16 ^a litro	7.65	6.11	79.87	1.54	11.75
17 ^a litro	3.87	3.16	81.65	0.71	11.60
18 ^a litro	2.30	1.75	76.09	0.55	11.10
19 ^a litro	4.12	0.42	10.19	3.70	11.65
20 ^a litro	6.98	--	--	6.98	11.50
21 ^a litro	6.78	-0.06	--	6.78	11.40
22 ^a litro	6.48	-0.24	--	6.48	11.30
23 ^a litro	5.08	-0.30	--	5.08	11.30
24 ^a litro	1.96	-0.04	--	1.96	11.30
25 ^a litro	0.20	--	--	0.20	10.35
26 ^a litro	0.10	--	--	0.10	9.90
27 ^a litro	0.05	--	--	0.05	9.40

Ejemplo VIII

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 6, con las siguientes excepciones o cambios. La solución de melazas se preparó tal como se indicó anteriormente y se mantuvo a la misma temperatura ambiente de 23^o C pero con una velocidad de paso de 186 cc por minuto. El análisis de la solución diluida de melazas indicó que tenía un peso específico de 1,4, un pH de 9,25 y contenía 40,94% de sustancias secas, de las que 23,70% era sacarosa y el resto de 17,24% estaba formada de componentes no azúcares. La pureza media del azúcar, determinada por la proporción azúcar/sustancias secas, era de 57,89%. Los resultados, partiendo nuevamente del sexto litro que pasa a través de la columna cambiadora de ión, se tabulan a continuación y se representan gráficamente en la figura 8.



Muestra de pro- ducto saliente	Sustancias secas % sólidos/vol.	% de azúcar	Pureza del azúcar	No azúcares totales	pH
6 ^a litro	0.25	--	--	0.25	10.30
7 ^a litro	2.75	--	--	2.75	11.70
8 ^a litro	10.24	1.64	16.02	8.70	12.10
9 ^a litro	18.85	7.50	39.79	11.35	12.10
10 ^a litro	23.14	13.30	57.48	9.84	12.10
11 ^a litro	23.17	15.54	67.07	7.63	12.10
12 ^a litro	18.78	14.58	77.64	4.20	12.00
13 ^a litro	14.19	11.24	79.21	2.95	11.95
14 ^a litro	12.22	9.60	78.58	2.65	11.90
15 ^a litro	10.07	8.01	79.54	2.06	11.85
16 ^a litro	6.46	5.28	81.73	1.18	11.70
17 ^a litro	2.97	2.47	83.16	0.50	11.65
18 ^a litro	1.62	0.72	44.44	0.90	11.60
19 ^a litro	5.18	0.22	--	4.96	11.50
20 ^a litro	8.82	--	--	8.82	11.30
21 ^a litro	8.21	-0.14	--	8.21	11.30
22 ^a litro	6.67	-0.10	--	6.67	11.10
23 ^a litro	2.65	--	--	2.65	11.10
24 ^a litro	0.30	--	--	0.30	10.40
25 ^a litro	0.20	--	--	0.20	10.35
26 ^a litro	0.10	--	--	0.10	9.95
27 ^a litro	0.05	--	--	0.05	9.75

EJEMPLO IX

Se empleó un procedimiento análogo al del ejemplo 6, con las siguientes excepciones o cambios. En cada ciclo se emplearon aproximadamente 1,6 kgs. de melazas diluidos con 2,1 kgs. de agua, que hacen un total de 3,7 kgs. de solución, cantidad que corresponde a unos 3,3 litros. Esta cantidad de solución era igual aproximadamente al 22% del volumen de la resina.

El orden de las operaciones fué el siguiente:

(1) Introducción en la columna de 3,3 litros de melazas diluidas;

(2) Introducción en la columna de 12,0 litros de agua;

(3) Introducción en la columna de 0,5 litros de solución diluida de NaOH;

(4) Introducción en la columna de 11,95 litros de agua.

Se recogieron los siguientes productos salientes:

(1) Los primeros 7,0 litros contenían agua, nada de azúcar,



241004

muy poco de componentes no azucarados; este producto se despreció.

(2) Los siguientes 1,5 litros contenían solución acuosa de un poco de azúcar mezclado con la mayor parte de los componentes inorgánicos no azúcares; este producto se recicló y se utilizó para diluir las melazas iniciales.

(3) El tercer producto saliente, unos 7,0 litros, contenía la mayor parte del azúcar y un poco de los componentes no azúcares; se apartó para separar el azúcar por las técnicas ordinarias de concentración.

(4) El cuarto producto, aproximadamente 1,5 litros, contenía una pequeña cantidad del azúcar y componentes no azúcares; se despreció.

(5) El último producto saliente, unos 10,0 litros, contenía agua sin nada de azúcar, pero contenía la mayor parte de los componentes orgánicos no azúcares; este se condujo a un depósito intermedio conveniente a partir del cual pueden recuperarse cualesquiera componentes, como por ejemplo los aminoácidos, o despreciarse, según se prefiera.

La solución de melazas se preparó mezclando, según se indicó anteriormente 1,2 litros de melazas con 2,1 litros de agua. Se mantuvo a una temperatura ambiente de 27° C y con una velocidad de paso de 158 cc por minuto. El análisis de la solución diluida de melazas indicó que tenía un pH de 9,25 y que contenía 37,2% de sustancias secas, de las que 22,2% era sacarosa, y el resto de 15,0% estaba formado de componentes no azúcares. La pureza media del azúcar, determinada por la proporción azúcar/sustancias secas, fué de 59,67%. Los resultados, partiendo nuevamente del sexto litro que pasa a través de la columna cambiadora de ión, se tabulan a continuación y se representan gráficamente en la figura 9.

241994



	Muestra de pro- ducto saliente	Sustancias secas % sólidos/vol.	% de azucar	Pureza del azucar	No azucares Tot. %	pH
	6 litro	1.15	0.20	--	1.15	12.5
	7 litro	3.20	0.10	--	3.20	12.8
	8 litro	7.30	2	27.39	5.30	13
	9 litro	12.10	5.60	46.28	6.50	13
5	10 litro	16.40	10.10	61.58	6.30	12.95
	11 litro	18.80	13.	69.14	5.80	12.75
	12 litro	18.85	12.79	75.90	4.06	12.45
	13 litro	12.70	10.61	83.54	2.09	12
	14 litro	8.60	7.68	89.30	0.92	11.60
	15 litro	8.55	5.02	90.45	0.53	11.30
	16 litro	3.55	3.26	91.83	0.29	11.45
	17 litro	2.25	2.10	93.33	0.15	11.35
	18 litro	1.80	1.32	73.33	0.48	11.80
	19 litro	2.60	0.5	--	1.79	12.10
10	20 litro	4.60	0.2	--	4.07	12.20
	21 litro	7.80	0.40	--	7.40	12.20
	22 litro	10	0.00	--	10	11.95
	23 litro	6.10	0.10	--	6.10	12
	24 litro	1.20	0.30	--	1.20	11.20
	25 litro	0.20	0.20	--	0.20	11.20
	26 litro	0.10	0	--	0.10	11
	27 litro	0	0	--	0	11.50

15 En los siguientes ejemplos (10 a 12) se utilizaron unos 15 litros de una resina cambiadora de catión en una columna de 160 cm de espesor. En cada ciclo se emplearon 2,1 kgs. de melazas diluídas con 1,5 kgs. de agua, haciendo un total de 3,6 kgs. que corresponde a unos 3,0 litros de solución. Esta cantidad de solución es igual a un 20% del volumen de la resina.

20 El orden de las operaciones fué el siguiente:

(1) Introducción en la columna de 3,0 litros de melazas diluídas;

(2) Introducción en la columna de 12 litros de agua;

25 (3) Introducción en la columna de 2,1 litros de una solución al 10% de H_2SO_4

(4) Introducción en la columna de 9,9 litros de agua.

Se recogieron los siguientes productos salientes:

30 (1) Los primeros 7,0 litros contenían compuestos inorgánicos no azúcares, nada de azúcar, y muy poco de compuestos orgánicos no azúcares; este producto se despreció;



(2) Los 7,0 litros siguientes contenían la mayor parte del azúcar y una pequeña cantidad de componentes orgánicos no azúcares; esta fracción se apartó para separar el azúcar por las técnicas de concentración usuales;

5 (3) Los 1,5 litros siguientes contenían algo de azúcar residual y algo de componentes orgánicos no azúcares; esta fracción se apartó para su empleo en la dilución de la siguiente carga de melazas que se introduce en la columna;

10 (4) Los 1,5 litros siguientes contenían una pequeña cantidad de azúcar pero mayor cantidad de componentes orgánicos no azúcares; ésta se despreció;

(5) El producto saliente final, aproximadamente 10,0 litros, contenían agua sin nada de azúcar, pero con la mayor parte de los compuestos orgánicos no azúcares; éste se despreció.

15 Como en el caso de la columna cambiadora de anión, los datos específicos y gráficos que siguen no indicarán el hecho de que una parte considerable de los componentes no azúcares ha sido separada en los primeros pocos litros de producto saliente. Sin embargo, debe entenderse esto.

20

EjemPlo X

Una columna que contenía partículas de una resina cambiadora de catión sulfonada en la forma sódica se preparó utilizando la resina AMBERLITE XE-100 fabricada por la Rohm & Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania, E.U. Es sabido que esta resina se obtiene por copolimerización de estireno y divinilbenceno, sulfonando el producto a continuación. La columna de partículas de resina tenía 160 cm de espesor. 3 litros de una solución de melazas, diluida con agua 1:1 en volúmen, con un peso específico de 1,4 y mantenida a una temperatura ambiente de unos 8° C, se dejó pasar a través de la columna a una velocidad media de paso de

25

30



unos 123 cc por minuto. Los análisis de la solución diluida de melazas indicaron que tenía un pH de 9,5 y que contenía 49,75% de sustancias secas, según se determinó refractométricamente, de las que 30,60% era sacarosa, según se determinó polarimétricamente, y el resto de 19,15% estaba formado por componentes no azúcares. La pureza media del azúcar, determinada por la proporción azúcar/sustancias secas fué de 61,51%.

Con objeto de determinar la eficacia de la columna en la separación del azúcar de los componentes no azúcares, se tomaron muestras de cada litro de producto saliente separadamente y se analizaron a partir del sexto litro. Los resultados se tabulan a continuación y se representan también gráficamente en la figura 10:

Muestra de producto saliente	Sustancias secas % sólidos/vol.	% de azúcar	Pureza del azúcar	No azúcares Tot. %	pH	
15	6 ^o litro	0.45	0.06	--	0.40	2.55
	7 ^o litro	1.35	0.04	--	1.31	2.10
	8 ^o litro	9.45	7.87	83.28	1.58	1.80
	9 ^o litro	20.00	18.31	91.55	1.69	2.55
	10 ^o litro	22.10	20.34	92.04	1.76	2.60
	11 ^o litro	19.20	16.70	87.19	2.50	2.75
	12 ^o litro	16.85	13.83	82.08	3.02	2.95
	13 ^o litro	11.25	7.67	68.18	3.58	3.10
	14 ^o litro	8.45	4.50	53.25	3.95	3.20
	15 ^o litro	6.35	2.50	36.22	4.05	2.70
20	16 ^o litro	5.20	1.00	19.23	4.20	3.05
	17 ^o litro	3.65	0.10	--	3.55	3.25
	18 ^o litro	2.10	--	--	2.10	2.75
	19 ^o litro	1.60	--	--	1.60	2.50
	20 ^o litro	2.70	--	--	2.70	2.20
	21 ^o litro	5.00	--	--	5.00	2.00
	22 ^o litro	6.75	--	--	6.75	1.80
	23 ^o litro	6.95	--	--	6.95	1.80
	24 ^o litro	5.30	--	--	5.30	1.75
	25 ^o litro	0.70	--	--	0.70	2.50
25	26 ^o litro	0.55	--	--	0.55	2.75
	27 ^o litro	0.40	--	--	0.40	2.90

EJEMPLO XI

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 10, con las siguientes excepciones o cambios. La temperatura ambiente fué de 17^o C y la velocidad media de paso de la solución de melazas a través de la columna fué aproximadamente de 189 cc por minuto. Los



análisis de la solución diluida de melazas indicaron que tenía un peso específico de 1,4, un pH de 9,8 y que contenía 49,70% de sustancias secas, de las que 30,80% era sacarosa y el resto de 18,90% estaba formado de componentes no azúcares. La pureza media del azúcar determinada por la proporción de azúcar: sustancias secas, fué de 61,97%. Los resultados, partiendo de nuevo del sexto litro que pasa a través de la columna cambiadora de ión, se tabulan a continuación y se representan asimismo gráficamente en la figura 11:

Muestra de pro- ducto saliente	Sustancias secas % sólidos/vol	% de azúcar	Pureza del azúcar	No azuca res Tot.%	pH
6 ^o litro	0.30	0.07	--	0.23	2.95
7 ^o litro	2.35	0.16	--	2.19	2.70
8 ^o litro	9.00	7.53	83.67	1.47	2.40
9 ^o litro	18.00	16.33	90.72	1.67	2.20
10 ^o litro	22.85	20.93	91.60	1.92	2.40
11 ^o litro	21.15	18.87	89.22	2.28	2.70
12 ^o litro	16.05	12.95	80.69	3.10	2.80
13 ^o litro	12.50	8.89	71.12	3.71	3.00
14 ^o litro	9.05	5.40	59.67	3.65	3.15
15 ^o litro	7.20	3.50	48.61	3.70	3.25
16 ^o litro	7.60	2.50	37.88	4.10	3.40
17 ^o litro	4.15	0.70	--	3.45	3.55
18 ^o litro	4.05	0.30	--	3.75	2.40
19 ^o litro	2.30	0.10	--	2.20	2.60
20 ^o litro	2.30	--	--	2.30	2.60
21 ^o litro	3.55	--	--	3.55	2.45
22 ^o litro	5.15	--	--	5.15	2.30
23 ^o litro	6.80	--	--	6.80	2.30
24 ^o litro	7.30	--	--	7.30	2.35
25 ^o litro	4.50	--	--	4.50	2.30
26 ^o litro	0.50	--	--	0.50	3.30
27 ^o litro	0.30	--	--	0.30	3.50

EJEMPLO XII

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 10 con las siguientes excepciones o cambios. La solución de melazas se preparó mezclando, en una relación 1:1 en peso, 1,5 litros de melazas con 2,1 litros de agua y se mantuvo a temperatura ambiente de 14^o C. La velocidad media de paso de la solución de melazas a través de la columna fué de unos 245 cc por minuto. Los análisis



241

de la solución diluída de melazas indicaron que tenía un peso específico de 1,4, un pH de 9,1 y que contenía 43,40% de sustancias secas, de las cuales 26,10% era sacarosa y el resto de 17,30% estaba formada de componentes no azúcares. La pureza media del azúcar, determinada por la proporción azúcar/sustancias secas, fué de 61,06%. Los resultados, partiendo nuevamente del sexto litro que pasa a través de la columna cambiadora de ión se tabulan a continuación y se representan asimismo gráficamente en la figura 12.

Muestra de producto saliente	Sustancias secas % sólidos/vol	% de azúcar	Pureza del azúcar	No azúcar res Tbt. %	pH
6 ^o litro	0.15	--	--	0.15	2.60
7 ^o litro	0.60	0.14	23.33	0.46	2.00
8 ^o litro	2.50	1.49	59.60	1.01	1.60
9 ^o litro	10.10	8.65	85.64	1.45	1.60
10 ^o litro	16.20	14.69	90.68	1.51	1.60
11 ^o litro	18.00	16.64	92.44	1.36	2.15
12 ^o litro	18.00	15.10	83.89	2.90	2.15
13 ^o litro	15.95	12.85	80.56	3.10	2.40
14 ^o litro	14.45	11.40	78.89	3.05	2.25
15 ^o litro	12.50	9.45	75.60	3.05	2.50
16 ^o litro	10.20	7.10	69.61	3.10	2.40
17 ^o litro	5.40	1.70	31.50	3.70	2.45
18 ^o litro	5.90	0.81	--	5.09	2.30
19 ^o litro	7.40	0.20	--	7.20	2.30
20 ^o litro	8.19	0.10	--	8.09	2.40
21 ^o litro	9.00	--	--	9.00	2.30
22 ^o litro	9.40	--	--	9.40	2.05
23 ^o litro	4.60	--	--	4.60	2.70
24 ^o litro	1.30	--	--	1.30	2.80
25 ^o litro	0.70	--	--	0.70	3.15
26 ^o litro	0.50	--	--	0.50	3.30
27 ^o litro	0.40	--	--	0.40	3.50

Los ejemplos anteriores han ilustrado el procedimiento principal del invento tal como se representa en general en la figura 1 y como se aplica a cualquier líquido azucarado, representando además el caso especial de las melazas. Los diversos procedimientos sucesivos o alternativos, como se representan en las figuras 2-3 y descritos en otra parte en la descripción anterior, se aclararán por medio de los ejemplos siguientes.



2418
EJEMPLO XIII

Melazas (columna catiónica).

Se bombean a través de una columna de 28 cm de diámetro, que contiene un lecho de resina catiónica (la cabeza, un 25%, en forma ácida) de 160 cm de altura, en el orden siguiente a aproximadamente 1,33 litros por minuto:

1. 18 litros de una solución obtenida diluyendo las melazas en una relación 1:1 con una fracción reciclada del producto saliente. Las melazas sin diluir contienen aproximadamente 82% de sólidos, 51% de sacarosa (determinada polarimétricamente) con una pureza aproximada del 62%.
2. 80 litros de agua
3. 10 litros de H_2SO_4 al 10%
4. 72 litros de agua.

Las fracciones de producto saliente se tomaron como sigue:

1. Aproximadamente 30 litros se hacen pasar a los tanques para desecharlos o para la recuperación de productos secundarios.
2. Aproximadamente 65 litros se recogen para la concentración. La neutralización necesaria antes de la concentración puede realizarse por uno de varios métodos:
 - a) Mezclando con el producto alcalino procedente de la columna aniónica;
 - b) Introducción en el producto alcalino de jugo defecado;
 - c) químicamente o por resinas de cambio iónico.

Esta fracción tenía la composición aproximada siguiente:

Pureza	75-83%
% de sólidos	9-10



24 1994

% de sacarosa 6,75-8,1

pH 1,5-3,0

3. 10 litros de líquido de reciclado para la dilución de las melazas en los ciclos posteriores;

5 4. Aproximadamente 75 litros se recogen en tanques para su desecho o concentración (como en 11 en la figura 2) con objeto de aislar componentes valiosos.

Datos analíticos de las fracciones 1 y 4

10

Fracción 1

% de sólido	1,0-1,5			
% de sacarosa	0,1-0,3% aproximadamente			
% de sales	12,6% (referido a 100% sólidos)			
% de compuestos orgánicos sin N (No azúcares)	29,5%	"	"	"
% compuestos orgánicos que contienen N	25,4%	"	"	"

15

Fracción 4

% de sólidos	4-5%			
% de sacarosa	0,2-0,4%			
% de sales inorgánicas	42% (referido al 100% de sólidos)			
% de productos orgánicos (no azúcares) sin nitrógeno	28-29%	"	"	"
% de productos orgánicos que contienen nitrógeno	21-22%	"	"	"

25

EJEMPLO XIV

Melazas (columna aniónica).

Por una columna de las mismas dimensiones que en el ejemplo 13, pero que contenía un lecho de resina aniónica, cuyo 25% superior (aproximadamente) se halla en la forma básica, se hacen pa-

30



24 1994

ser en el siguiente orden:

1. 18 litros de solución de melazas análoga en composición a la del ejemplo 13.
2. 100 litros de agua.
- 5 3. 12 litros de hidróxido sódico al 5%
4. 50 litros de agua

Las fracciones salientes se tomaron como sigue:

1. Aproximadamente 65 litros se llevaron a tanques para su desecho o recuperación de productos secundarios.
- 10 2. 10 litros se recogieron como líquido de reciclado para la dilución de las melazas en ciclos posteriores.
3. Aproximadamente 75 litros de solución (que contenían por encima del 90% de toda la sacarosa contenida en las melazas) se recogieron para concentración. La neutralización necesaria se realiza como en el ejemplo 13.
- 15 Esta fracción cuando sale de la columna tiene la siguiente composición aproximada:

	Pureza	75-83%
	% de sólidos	9-10%
20	% de sacarosa	6,75-8,1
	pH	11,5-12

4. Aproximadamente 35 litros de líquido se hacen pasar a tanques para su desecho o para la recuperación de productos secundarios.

25 Datos analíticos de las fracciones 1 y 4

Fracción 1

	% de sólidos	4,4-4,7%
	% de sacarosa	0,2-0,4%
	% de sales inorgánicas	37-40% (referido al 100% de sólidos)
30	% de productos orgánicos sin nitrógeno	32-36% " " "



2419

% de productos orgánicos que contienen nitrógeno	18-21% (referido al 100% de sólidos)
--	--------------------------------------

Fracción 4

5	% de sólidos	2,3-2,6%
	% de sacarosa	0,1-0,3%
	% de sales inorgánicas	26-29% (referido al 100% de sólidos)
	% de productos orgánicos sin nitrógeno	18-22% " " "
	% de productos orgánicos que contienen nitrógeno	20-23% " " "

10

EJEMPLO XV

Abarca el reciclado del producto lateral (o secundario), melazas, obtenido últimamente cuando las soluciones de los ejemplos 13 y 14 se concentran y se cristaliza la sacarosa bruta. Por centrifugación se obtienen nuevas melazas (es decir, melazas de melazas). Reciclando éstas, la cantidad de sacarosa obtenida finalmente es el 75-80% de la que se hallaba presente originalmente en las melazas primarias.

15

Las melazas secundarias eran menos viscosas, menos coloreadas y con menos olor que las primarias y tenían las siguientes constantes antes de la dilución:

20

	% de sólido	86,4
	% de sacarosa	53,1
	% de pureza	61,4
	pH	9,5
25	% de sales inorgánicas	11,8
	% de productos orgánicos sin nitrógeno	9,5
	% de productos orgánicos que contienen nitrógeno	12,0



241904

El funcionamiento de las columnas fué el mismo que se describió en los ejemplos 13 y 14. Las dos fracciones se mezclaron (como se indica esquemáticamente en la figura 2, antes de la fase de concentración 11) y la solución resultante tenía las constantes siguientes:

5

% de sólidos	10,3
% de sacarosa	8,0
% de pureza	77,5
pH	7,7

10

EJEMPLO XVI

Aguas madres (columna catiónica)

Abarca la mejora de las aguas madres de la centrifugación del azúcar bruto. Se conoce también como "jarabe verde". Antes de la dilución, las aguas madres tenían las constantes siguientes:

15

% de sólidos	72,5
% de sacarosa	55,6
% de pureza	76,7
pH	9,8

20

La dilución antes de pasar a través de la columna fué 1:1 con agua. La columna funcionó esencialmente lo mismo que en el ejemplo 13.

La fracción que contiene el azúcar (esto es, la fracción 2) tenía las siguientes constantes:

25

% de sólidos	10,3
% de sacarosa	9,0
% de pureza	87,3
pH	1,95



24 1994

EJEMPLO XVII

Aguas madres (columna aniónica)

Las aguas madres diluídas se hicieron pasar a través de la columna esencialmente del mismo modo que en el ejemplo 14.

5 La fracción que contiene la sacarosa (esto es, la número 3) del producto saliente tenía las constantes siguientes:

	% de sólidos	7,0
	% de sacarosa	6,25
	% de pureza	89,4
10	pH	11,5

EJEMPLO XVIII

15 Comprende el caso en que las fracciones del producto del efluente de las dos columnas se mezclan inmediatamente como preparación para su concentración, exactamente según se indica en la figura 2. Las columnas catiónica y aniónica funcionan de la forma usual.

El producto saliente mezclado que contiene la sacarosa tiene las siguientes constantes:

	% de sólidos	7,8
20	% de sacarosa	7,06
	% de pureza	90,5
	pH	9,0

25 Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Italia el 5 de Junio de 1957 bajo el num.8388/57 y en los Estados Unidos el 6 de Enero de 1958 bajo los números 707337 y 707338, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

24 1994

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.º.- Un procedimiento de recuperación de azúcar a partir de un fluido azucarado que contenga impurezas derivadas de la fuente natural de dicho azúcar, o de mejorar la pureza del azúcar en dicho fluido, caracterizado por el paso de una solución acuosa que contenga dicho azúcar e impurezas a través de un lecho de resina cambiadora de ión que se halle en la forma de sal
10 excepto en una franja en el extremo de entrada del lecho, que se halle en forma hidrogenada en el caso de una resina cambiadora de catión y en la forma hidroxílica en el caso de una resina cambiadora de anión, lavado de la solución residual de dicha columna
15 haciendo pasar agua a su través, y recogiendo el producto saliente de dicha columna por lo menos en dos fracciones, una de las cuales contiene azúcar en relación con las impurezas en una relación superior a la de la solución que se hace pasar por el lecho.

20 2.º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende las fases de suyo conocidas de clarificación, concentración y cristalización, caracterizado por diluir las aguas madres de las que se ha separado el azúcar cristalizado, el paso de la solución a través del citado lecho de resina cambiadora de ión, que está en la forma de sal excepto una franja en el extremo
25 de entrada de la columna que ha sido convertida a la forma utilizada en reacciones de desionización.

30 3.º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la fracción saliente que contiene el azúcar purificado se mezcla con la solución de azúcar derivada de la fuente natural antes de la fase de cristalización que



produjo las aguas madres.

24194

4^o.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el paso a través de un lecho de resina cambiadora de ión en ciclos repetidos de (1) la solución de azúcar, (2) agua suficiente para eliminar el azúcar del lecho, (3) regenerador para convertir una franja del extremo de entrada del lecho en la forma ácida en el caso de una resina cambiadora de catión y en la forma básica en el caso de una resina cambiadora de anión, (4) agua para arrastrar del lecho las sales liberadas por el regenerador, la separación del producto saliente del lecho durante cada ciclo por lo menos en dos fracciones una de las cuales contiene azúcar en relación con las impurezas en una proporción mayor que en la solución que pasa por la columna.

5^o.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por corregir el pH de la solución que contiene el azúcar de pureza superior llevándolo al intervalo de pH de 5 a 9.

6^o.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que la corrección del pH se consigue haciendo pasar la fracción de producto saliente que contiene el azúcar de pureza superior a través de un lecho de una resina cambiadora de ión debilmente polar de actividad polar opuesta a la de la resina del lecho de purificación.

7^o.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que la corrección del pH se consigue mezclando la fracción de producto saliente que contiene el azúcar de pureza superior con una fracción análoga de producto saliente separada de un lecho de actividad polar opuesta.

8^o.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4-7 caracterizado por separar el producto saliente del lecho durante cada ciclo por lo menos en tres fracciones una



24 2004

de las cuales contiene azúcar en relación a las impurezas en una proporción considerablemente mayor que en la solución que pasa por la columna, otra de las cuales contiene azúcar en relación con las impurezas en una proporción considerablemente menor que en la solución que pasa por la columna, y una tercera que contiene azúcar en relación con las impurezas que es intermedia entre las dos antes citadas, y reciclar la tercera fracción por el lecho cambiador de ión.

9^o.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el fluido azucarado e impuro son las aguas madres que quedan después de la separación de cristales de azúcar del mismo.

10 10^o.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el fluido azucarado impuro son melazas.

15 11^o.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el volumen de solución de azúcar que se introduce en el lecho representa del 5% al 35% del volumen del lecho y el volumen de agua que se hace pasar a su través después de la solución de azúcar asciende desde 1 a 4 veces el volumen de la solución de azúcar.

20 12^o.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por el hecho de que la resina cambiadora de ión se halla en la forma de una columna y aproximadamente la cuarta parte superior de la columna se halla en la forma de hidrógeno o hidroxilo.

25 13^o.- Un procedimiento de recuperar azúcar desde un fluido azucarado que contenga impurezas.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que



se han especificado.

24 1 994

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas y la presente, escritas a máquina por una sola cara.

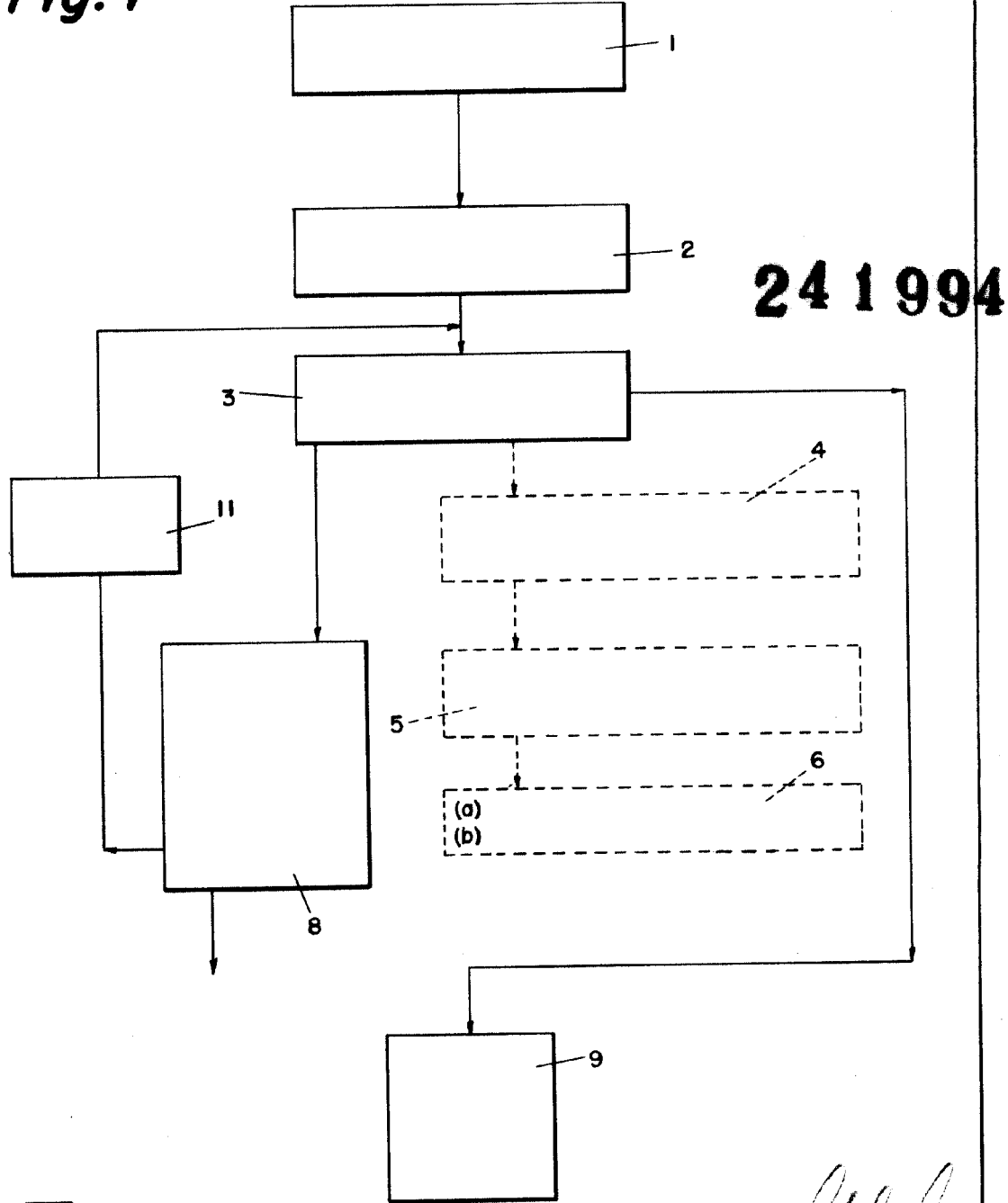
Madrid,

18 SEP 1994

P. A.



Fig. 1



24 1994

—
—
- - -

[Handwritten signature]
 DIRECCION GENERAL DE INGENIERIA
 DE CARRETERAS

125.00



1

Fig. 2

24 1 994

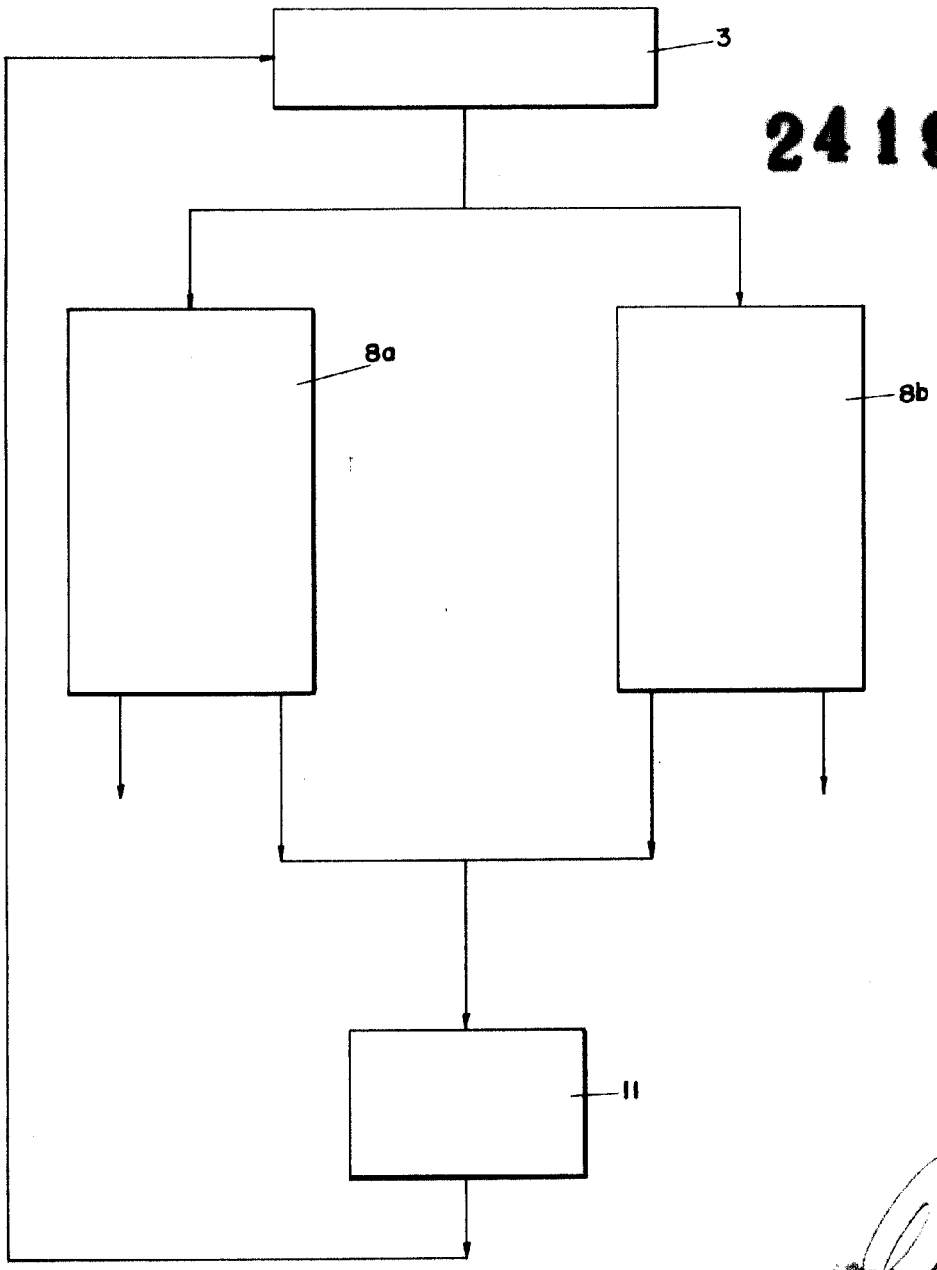




Fig. 3A

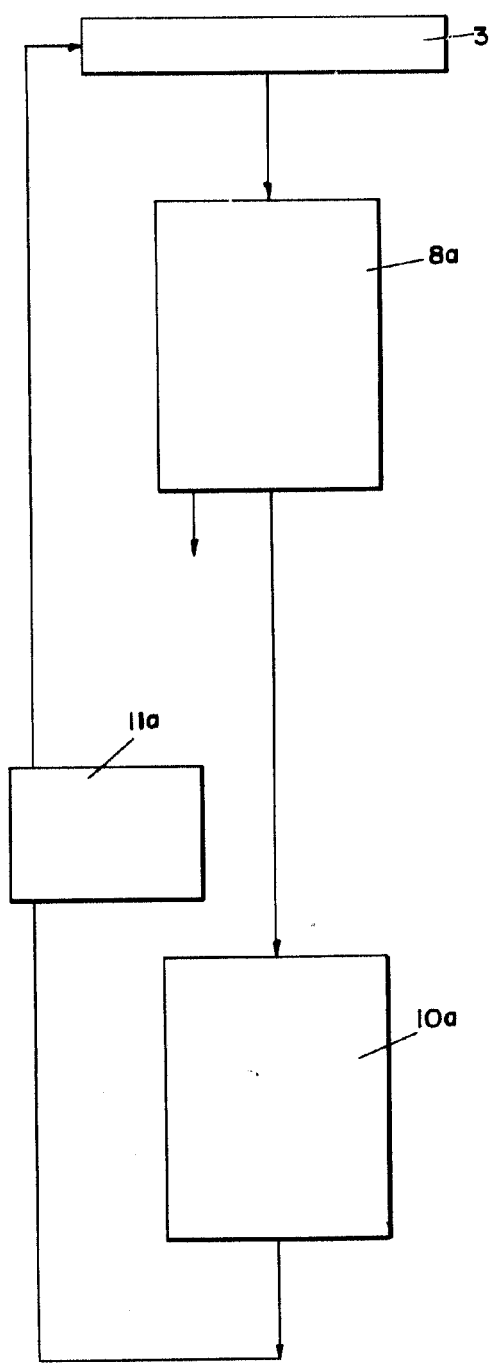
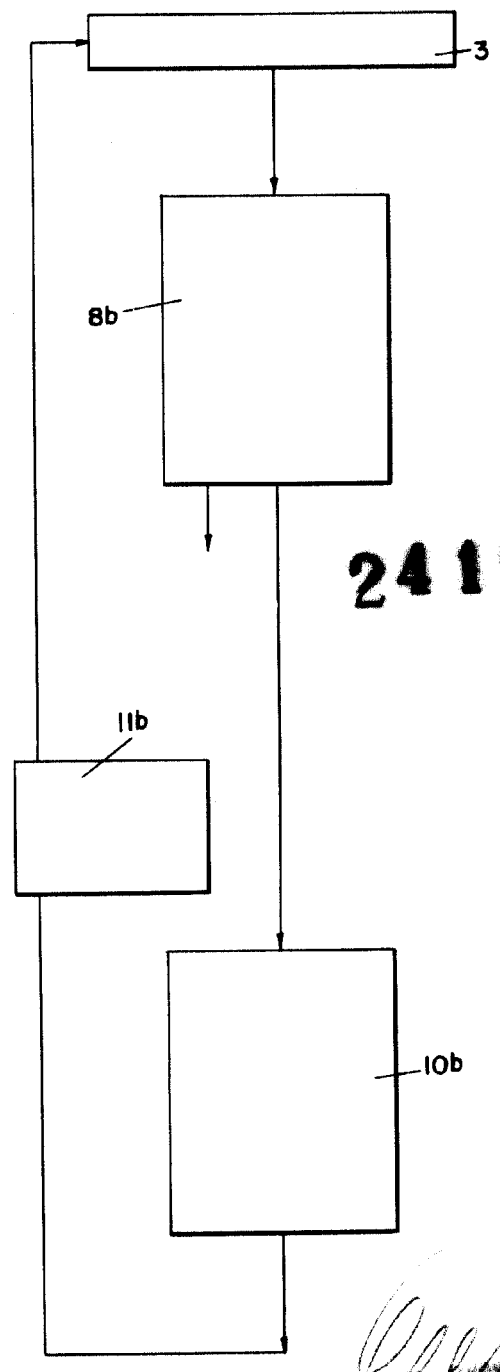


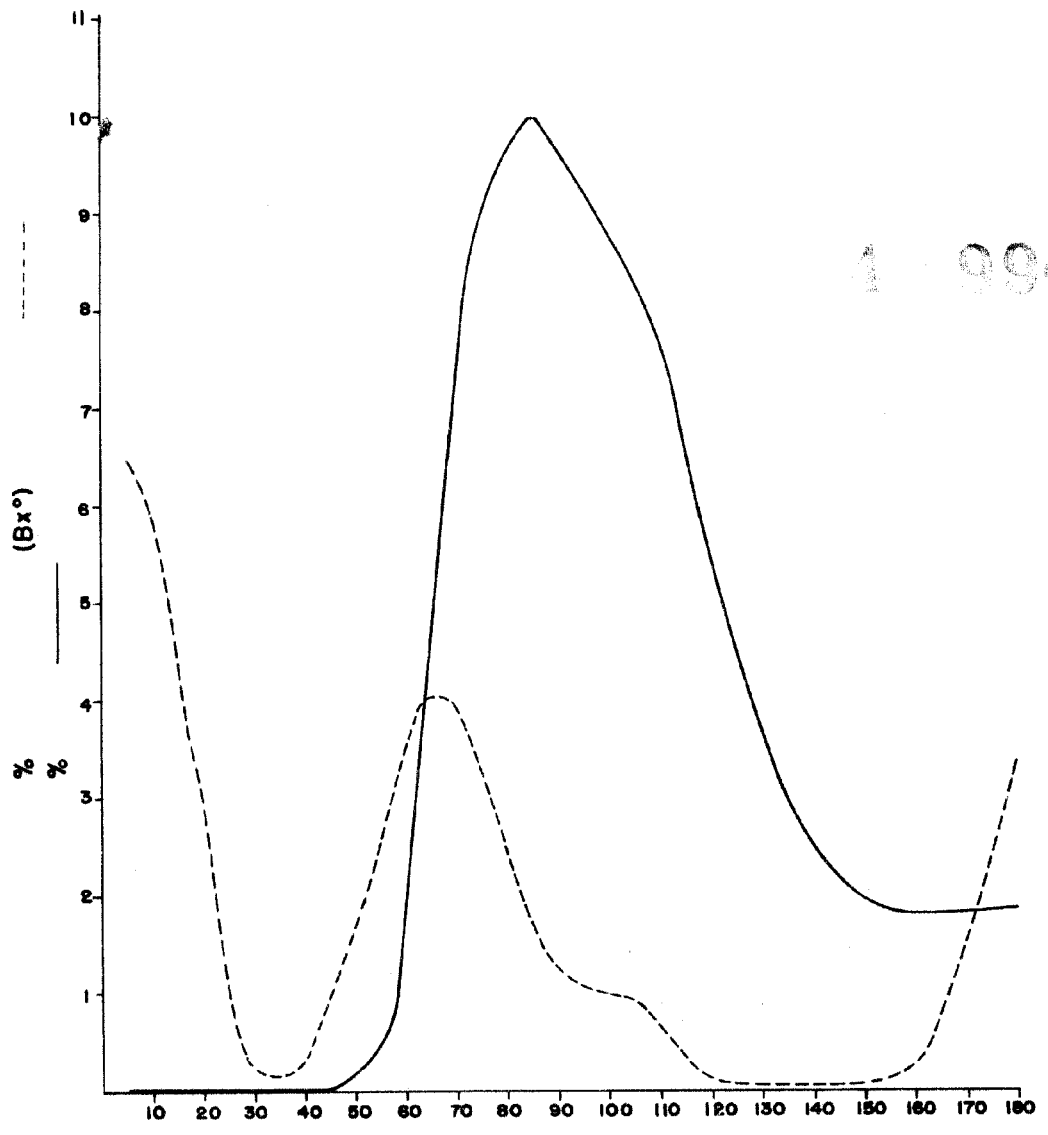
Fig. 3B



24 1994



Fig. 4

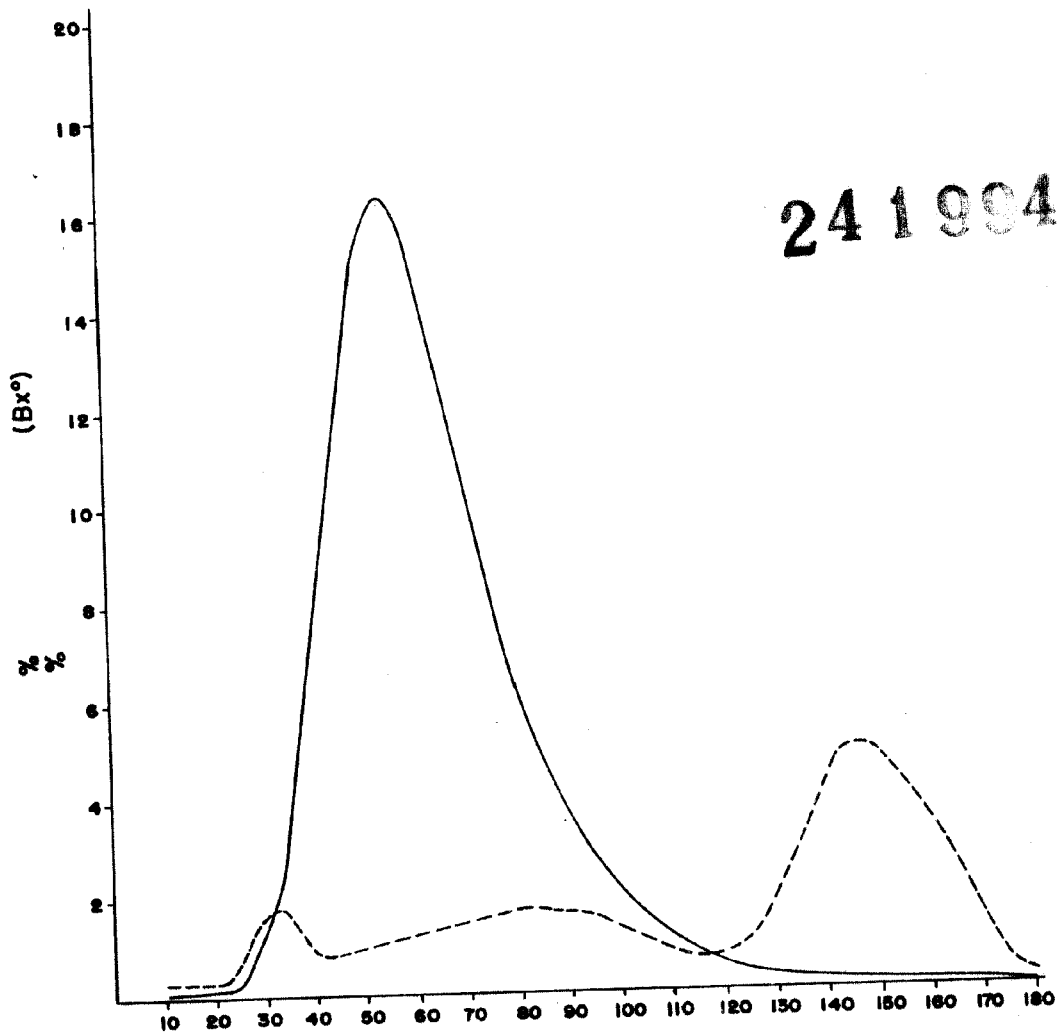


1 994



Fig. 5

24 1994

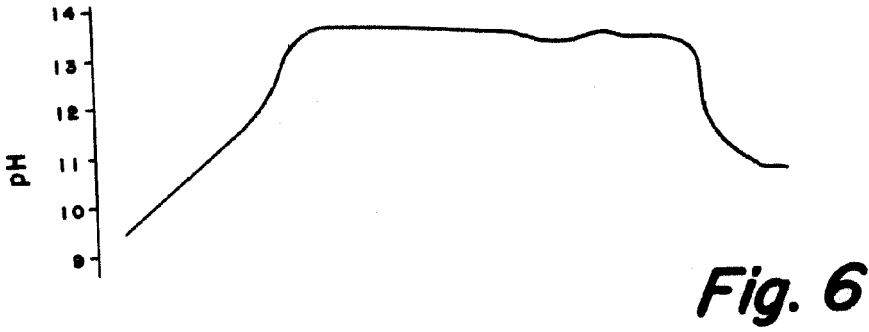


[Handwritten signature]

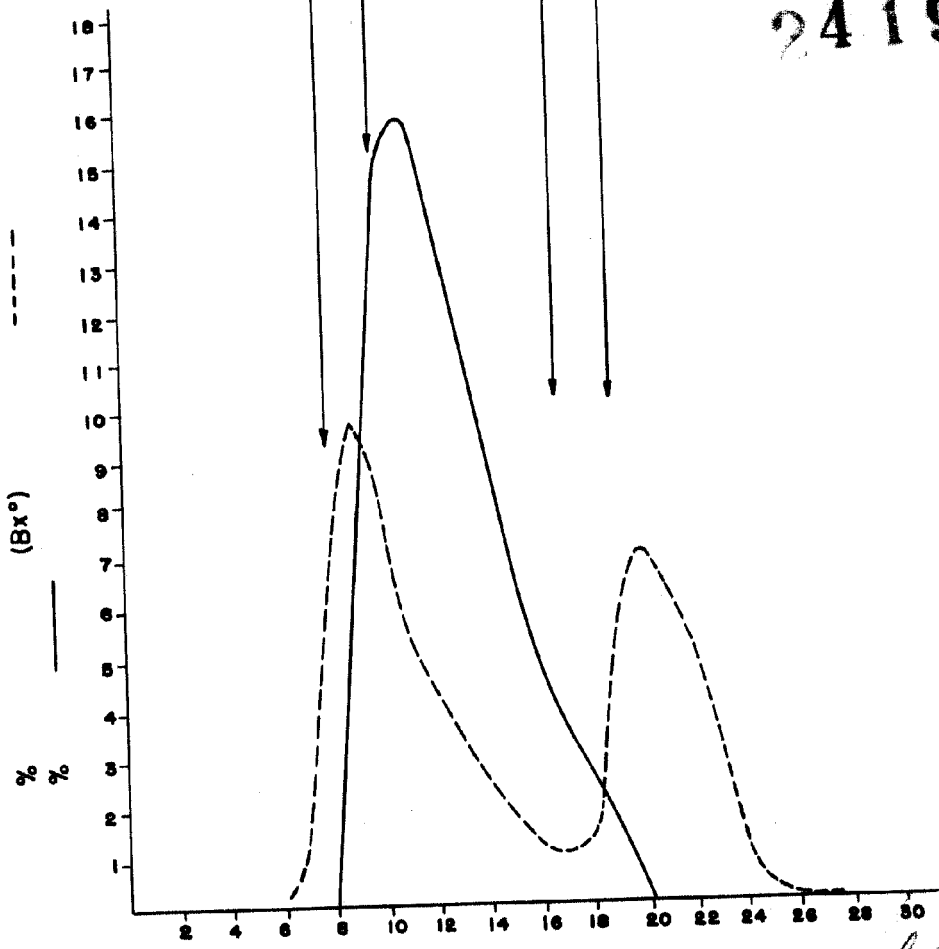
SPAIN

ESCALA VARIABLE CON UN EJE COMÚN

VI/XIII



241994



[Handwritten signature]

SPAIN

ESCALA VARIABLE 70CM 1/1000 00/10/10

VII/XII R

017928

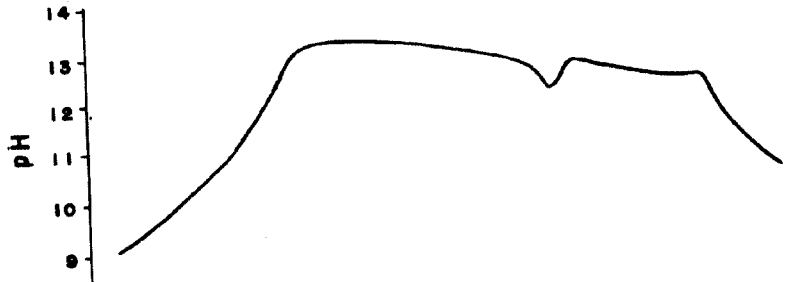
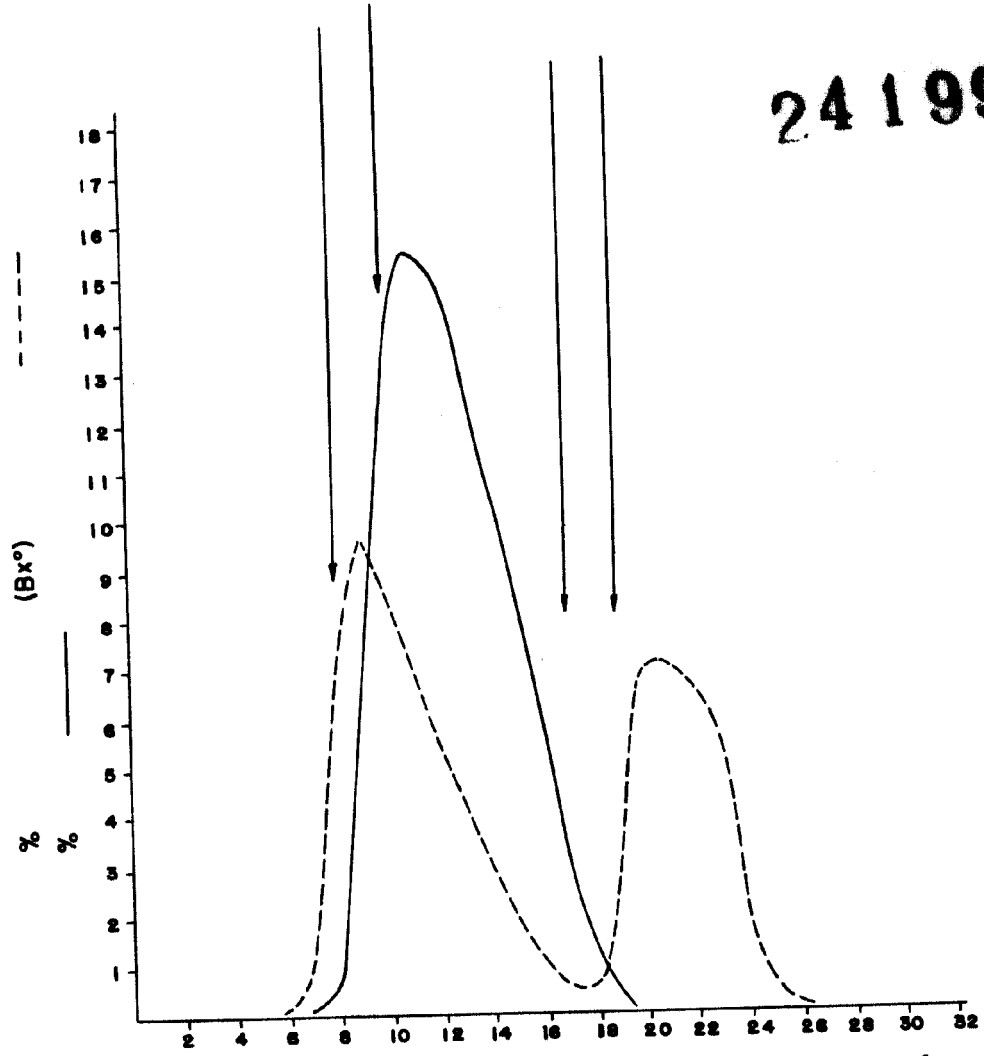


Fig. 7

24 1994



Handwritten signature or initials.

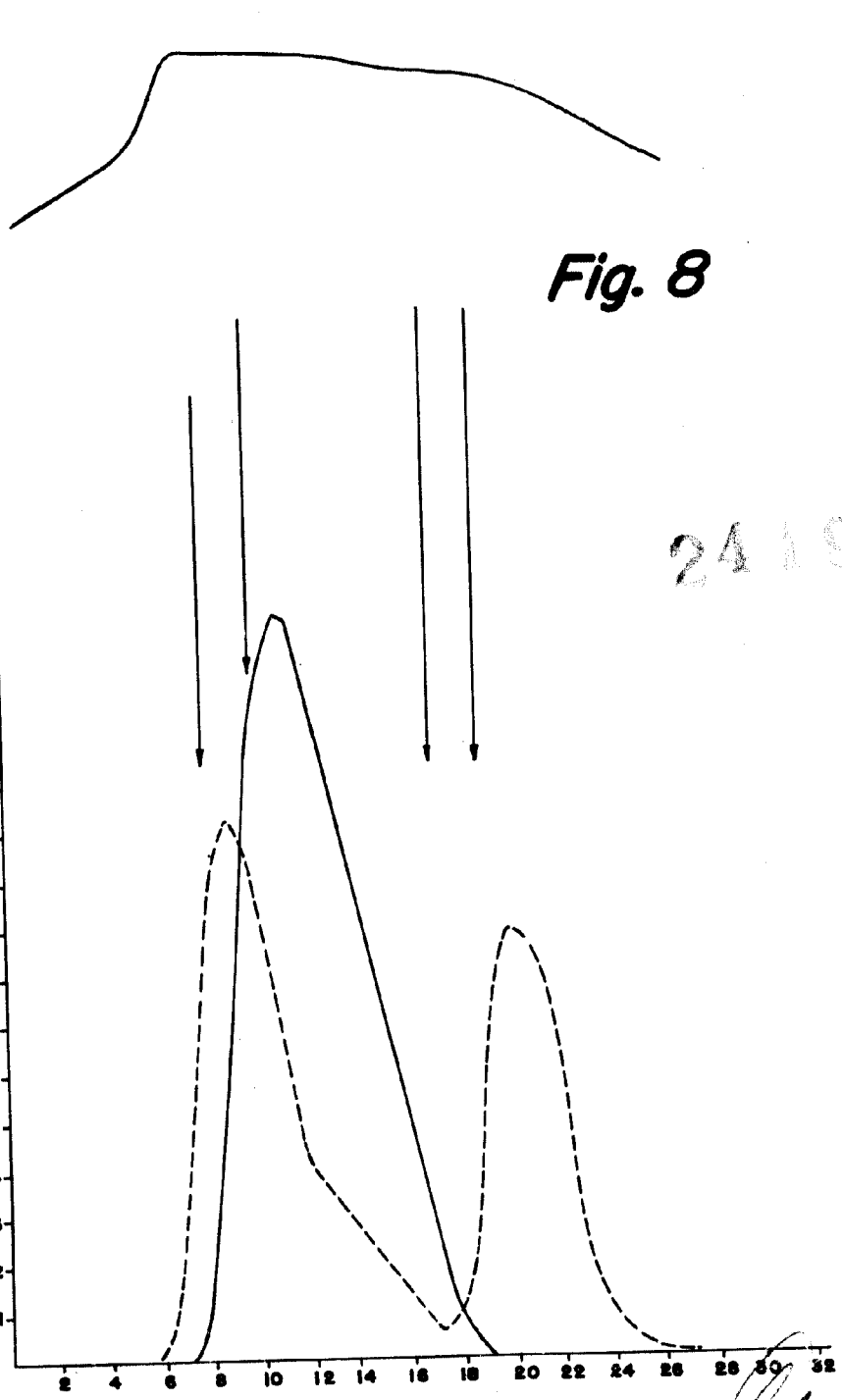


PH

%
(Bx°)
%

Fig. 8

24 1953



Ch...

SPAIN

ESCALA VARIABLE ROTACIONES COLONIA

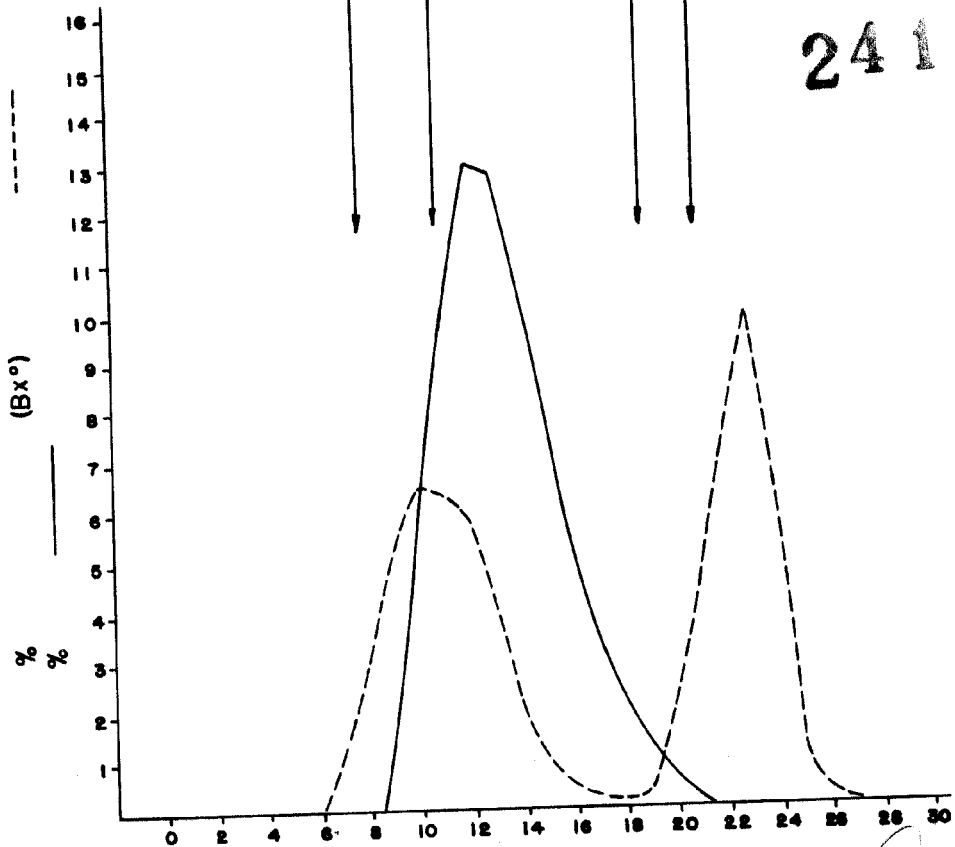
EX/111



pH
14
13
12
11
10

Fig. 9

24 1984



Handwritten signature

SPAIN

ESCALA VARIABLE FOTOMETRICA

X/III
217028

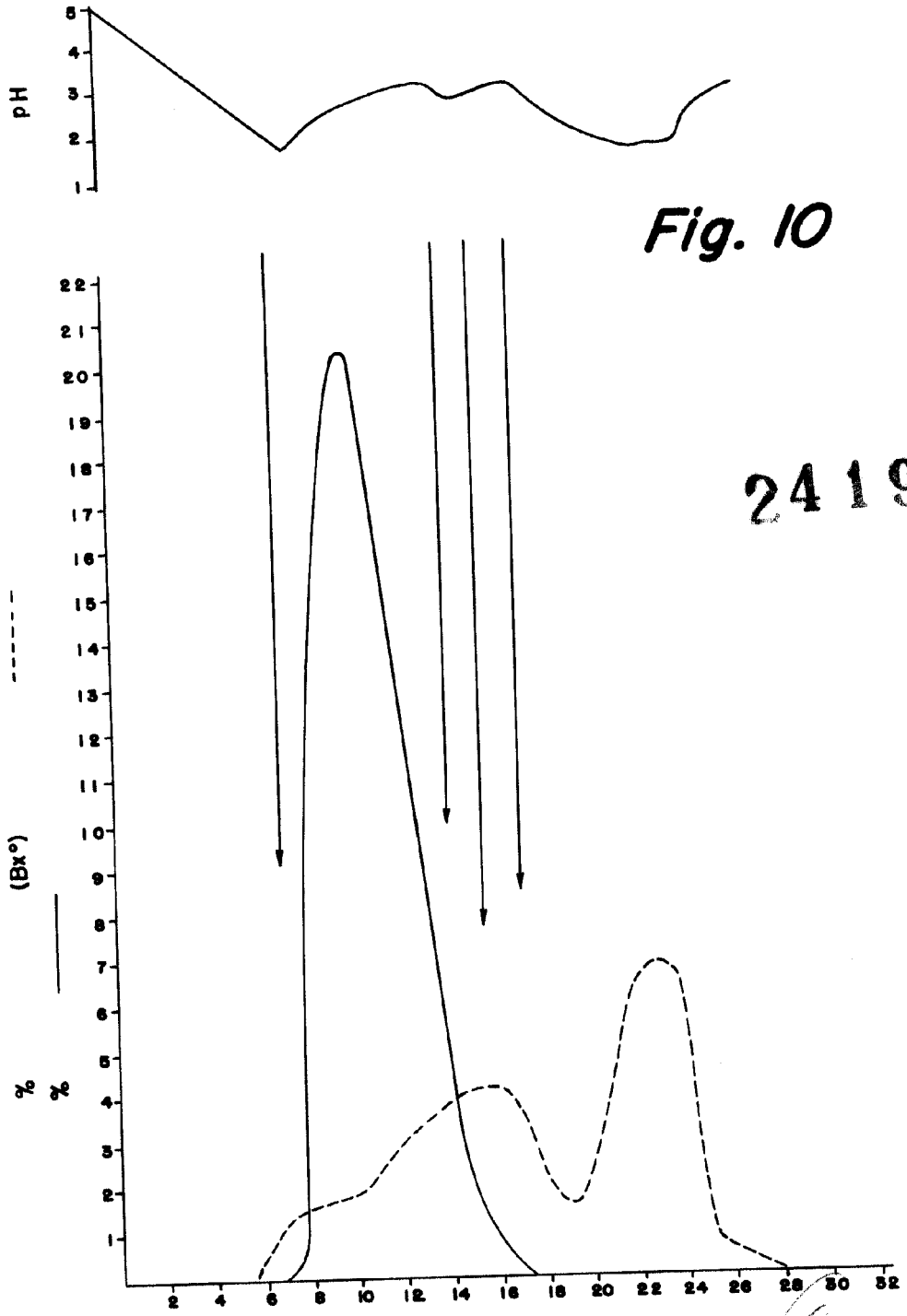


Fig. 10

24 1994

[Handwritten signature]

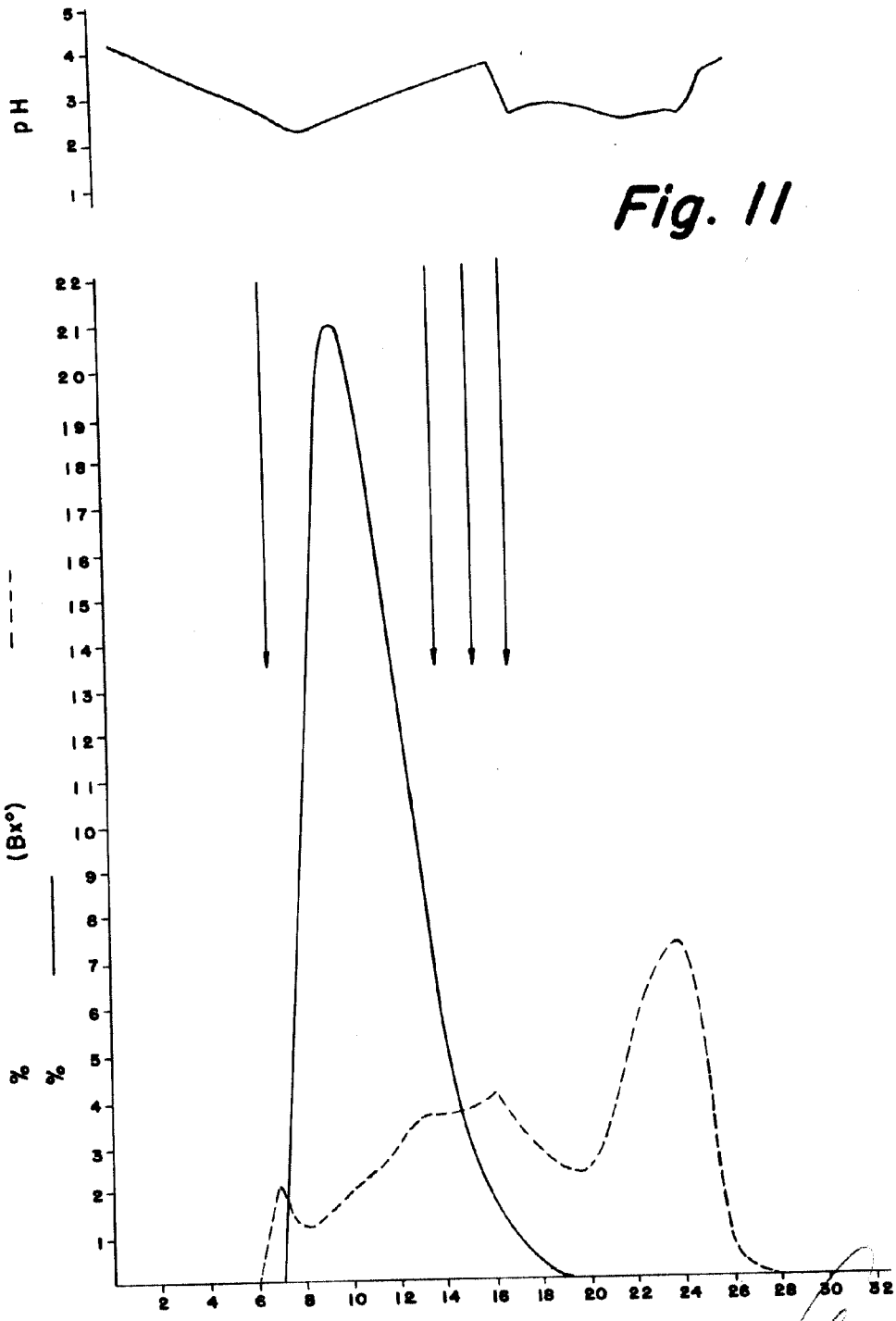


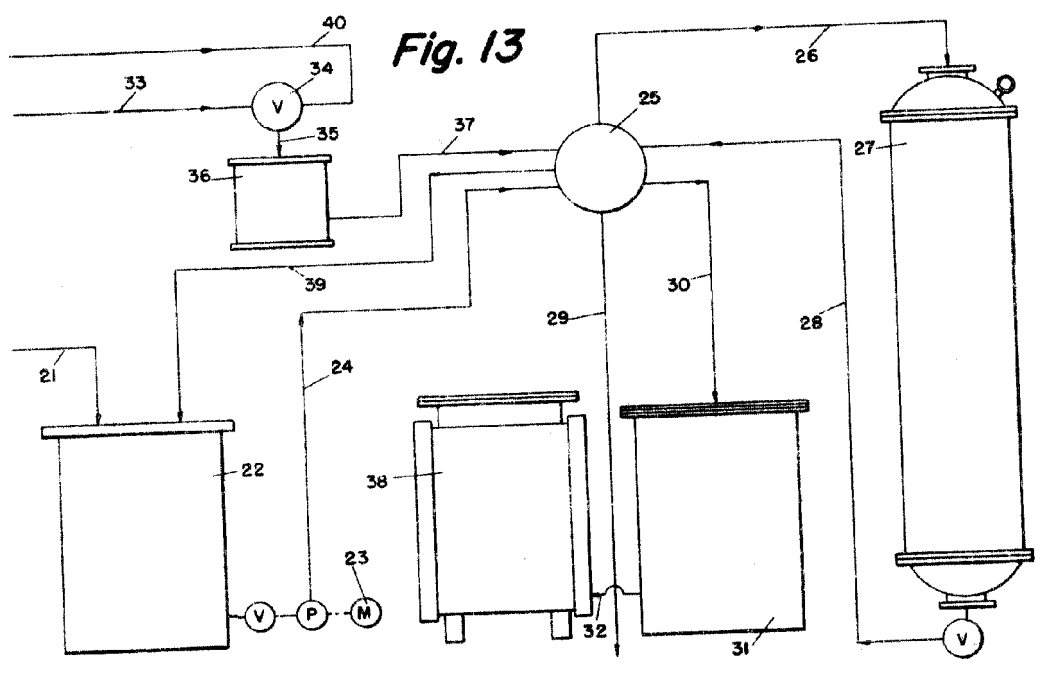
Fig. 11

Handwritten signature or initials.



241994

Fig. 13



[Handwritten signature]