

9 ABR. 1963

P.- 23.281

Nº 58849 U.S. serial
Nº 133566



9 ABR

280126

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 20 de agosto de 1962, con el nº 280.126

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CORN PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 717, fifth Avenue, New York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA CRISTALIZAR DEXTROSA HIDRATADA"

=====

Este invento crea un procedimiento nuevo y mejorado para obtener alfa-dextrosa, alfa-glucosa, alfa-d-glucosa, cristalinas, hidratadas, partiendo de líquidos que las contienen, particularmente los producidos por la hidrólisis enzimática del almidón. A todos estos productos se hará referencia en lo que sigue, y en las reivindicaciones, como glucosa hidrato o dextrosa hidratada, indistintamente.

5

Se sabe ya que la glucosa puede existir en tres formas cristalinas, a saber, la forma alfa hidrato, la forma

10



1
5
10
15
20
25
30

alfa anhidra, y la forma beta anhidra. Las formas alfa anhidra y beta anhidra se desarrollan a partir de soluciones sobresaturadas de glucosa a temperaturas elevadas, mientras que la forma hidrato es especial en el sentido de que únicamente se forman a partir de soluciones sobresaturadas a temperaturas relativamente bajas. Los cristales alfa anhidros y los cristales beta anhidros pueden formarse en un tiempo relativamente corto, mientras que la forma hidrato, que es útil comercialmente, emplea mucho tiempo para desarrollarse. La temperatura a que comienza la cristalización de glucosa, hidrato, en una solución sobresaturada caliente de glucosa que tenga el contenido de humedad adecuado, ha sido indicada por Frank E. Young, J. Phys; Chem 61,616-619(1957). Este autor fija el punto de transición entre glucosa hidrato y glucosa anhidra en 54.7°C, y el porcentaje de glucosa en 73.33, trabajando con soluciones de glucosa químicamente puras. Sin embargo, en la práctica comercial, los hidrolizados de almidón contienen pequeñas cantidades de sustancias no glucosa, que modifican el punto de transición, por consiguiente, es preferible señalar límites de transición que, en este caso, están entre 50°C. aproximadamente, y 55°C., aproximadamente.

El procedimiento comercial para producir glucosa hidrato desarrollado por W.B. Newkirk, después de 1920, y conocido con el nombre de cristalización en movimiento, se sigue usando todavía hoy. Los principios básicos de este procedimiento están descritos en las patentes números 1.471.347. 1.508.569 y 1.521.830. El objeto de este proce-

280126



dimiento era obtener cristales, designados como cristales purificables, a partir de los cuales podía separarse fácilmente el hidrol o licor madre por centrifugación y lavado.

5 Como el líquido hidrolizado de almidón obtenido por hidrólisis ácida de almidón contiene constituyentes no glucosa, que son inconvenientes desde el punto de vista del sabor y por otras razones, era necesario usar la técnica de cristalización como operación de purificación en el procedimiento de obtención de glucosa pura. Los trabajos de Newkirk contribuyeron a mejorar esta técnica.

15 Aunque los trabajos de Newkirk proporcionaron un procedimiento muy perfeccionado sobre los hasta entonces conocidos, y según se ha dicho, su método se sigue empleando todavía, presenta ciertos inconvenientes. Entre estos están el tiempo excesivo que se necesita para la cristalización, lo cual exige un capital considerable invertido en equipo y locales. Por ejemplo, en la práctica comercial, el tiempo de cristalización promedio necesario para formar la glucosa hidrato a partir de líquido que contenga glucosa, está comprendido entre 96 y 120 horas. Así, pues, se necesitará evidentemente un gran número de cristalizadores para cualquier operación en gran escala. Además, se necesita un número sustancial de centrifugas para separar los cristales de los líquidos madre, lo cual exige otra inversión de capital adicional. Como es natural, el tiempo y la mano de obra que se necesitan para el llenado y el vaciado de los cristalizadores y el trabajo de las centrifugas, así como para el mantenimiento de dicho equipo.

30

28-126



son otros tantos sumandos que recargan el coste de funcionamiento de los sistemas comerciales actuales. Por otra parte, hay un problema sanitario de fábrica que aumenta todavía mas el coste. Se comprenderá lógicamente que existe una necesidad y un deseo de disponer de un método mas sencillo y más económico para la fabricación de glucosa hidrato.

De acuerdo con el procedimiento de este invento, puede cristalizarse alfa-dextrosa hidrato, a partir de líquidos que contengan glucosa, de un modo practicamente instantáneo, pudiendo eliminarse por completo el elevado número de cristalizadores, tan costosos, que actualmente se emplean en la industria, así como también el uso del considerable número de centrifugas empleadas para la separación de cristales de glucosa del licor madre. Otra característica del nuevo procedimiento es que la totalidad de licor de glucosa se cristaliza sin formación de licor madre, eliminando así la purificación y la centrifugación de los cristales, la reelaboración del licor madre para obtener un rendimiento adicional de glucosa y otras varias modificaciones de estas operaciones. Igualmente, puede lograrse sustancialmente la cristalización y aglomeración simultaneas de glucosa hidrato lo mismo que el secado de los aglomerados.

Más particularmente, el presente invento proporciona un procedimiento para cristalizar glucosa hidrato a partir de licores que contienen glucosa, que comprende enfriar rápidamente una solución, sobresaturada con respecto a glucosa y que contiene aproximadamente de 70 a 90 por ciento de sustancia seca, y está a una temperatura de



más de unos 50° C., mezoándola rápida e íntimamente con un lecho de siembra constituido predominantemente por cristales de glucosa hidrato, que están a una temperatura mucho menor de unos 50°C, con lo cual se produce en la mencionada solución una formación espontánea de microcristales de glucosa hidrato.

En una realización más específica del invento, se proporciona un procedimiento para cristalizar glucosa hidrato a partir de licores que contienen glucosa, que comprende enfriar rápidamente una solución sobresaturada con respecto a glucosa y conteniendo aproximadamente 70 a 90 por ciento de sustancia seca, y que tiene una temperatura entre los límites de 50 a 67°C, aproximadamente, atomizándola sobre un lecho de siembra, constituido predominantemente por cristales de glucosa hidrato, que tiene una temperatura considerablemente menor de unos 50°C, estando dicho lecho de siembra mantenido en movimiento violento por medio de aire, con lo cual se forman espontáneamente microcristales de glucosa hidrato en dicha solución, y secando inmediatamente después dichos microcristales de glucosa hidrato.

Este invento se basa en el descubrimiento de que puede efectuarse una cristalización rápida de alfa-glucosa hidrato mezclando íntimamente un licor que contenga con gérmenes de alfa-glucosa hidrato bajo condiciones cuidadosamente controladas. La cristalización sustancialmente instantánea de glucosa hidrato por este procedimiento es sorprendente e inesperada.

La técnica anteriormente seguida y la práctica comercial han sostenido el punto de vista de que la velocidad

280126



de cristalización de la forma hidrato de la glucosa es muy lenta. Desde luego, este punto de vista es correcto en cuanto se refiere a la formación de cristales de hidrato grandes purificables.

5 De acuerdo con los principios de este invento, una solución, sobresaturada con respecto a glucosa y conteniendo aproximadamente 70 por ciento -90 por ciento de sustancia seca, y a una temperatura por encima o dentro de los límites de temperatura de transición para la formación de cristales de glucosa hidrato, se enfría rápidamente mezclándola rápida e íntimamente con un lecho - de siembra de glucosa constituido predominantemente por cristales de glucosa hidrato, teniendo dicho lecho de siembra una temperatura considerablemente inferior que 10 la temperatura de transición a que se inicia la forma de cristal hidrato. Para todas las aplicaciones prácticas, los productos microcristalinos resultantes deben secarse al contenido de humedad usual de glucosa hidrato comercial, es decir, de 8 a 10 por ciento. Cuando se piensa hacer un secado, debe realizarse en esencia inmediatamente 15 después de la formación de los microcristales.

El lecho de siembra puede ser húmedo o seco, pero, como se desea un producto seco, como producto final, es preferible, en general, usar un lecho de siembra seco. Si 20 se prefiere, el procedimiento de este invento puede modificarse para producir de modo prácticamente simultáneo la cristalización instantánea de glucosa hidrato y la aglomeración de los cristales resultantes en racimos o aglomerados. Por ejemplo, la solución sobresaturada se atomiza 25 sobre un lecho de siembra violentamente agitado, con lo 30

280126



5 cual los microcristales recién formados se reúnen y se aglomeran en racimos o partículas grandes. Los cristales o aglomerados de hidrato de las mismas deben secarse inmediatamente como una operación continua en el procedimiento, por cualquier método de secado corriente, al contenido de humedad deseado, por ejemplo, a 8-10 por ciento para la mayoría de los usos comerciales.

10 A diferencia de los cristales grandes obtenidos por las prácticas presentes, el método de este invento da microcristales. En la realización de este invento, se saca partido del hecho de que la glucosa hidrato cristaliza en forma microcristalina. La totalidad de la producción actual comercial de glucosa hidrato se hace actualmente en forma de cristales grandes, purificables, asequibles como resultado de los trabajos de Newkirk.

20 En la práctica de este invento, se saca partido también del hecho de que ahora se dispone de un hidrolizado de almidón o líquido de glucosa obtenido por hidrólisis enzimática de almidón, que es suficientemente puro para permitir que la totalidad del hidrolizado cristalice directamente. Así, pues, los líquidos madre y las operaciones de tratamiento adicionales para conseguir rendimientos máximos de cristales de glucosa hidrato se eliminan.

25 El procedimiento de este invento trabaja a una supersaturación suficientemente elevada para permitir que la cristalización total de la glucosa hidrato ocurra en lo que se conoce en esta especialidad como zona choque o zona lábil de cristalización espontánea. En cambio, el éxito del presente procedimiento comercial para la producción de glucosa hidrato reside en el hecho de que toda la

30

280126



cristalización para la producción de cristales purificables está totalmente en la zona metaestable o zona en la que sólo pueden crecer cristales existentes.

5 Se ha propuesto ya antes de ahora el mezclado de líquidos que contienen glucosa con lechos de siembra de glucosa (véase patentes americanas 2.369.231 y 2.854.359). Sin embargo, los procedimientos descritos estaban concebidos para la forma anhidra de glucosa y en estos procedimientos no hay conceptos como los del presente invento.

10 El líquido de glucosa, que puede usarse en este invento, tiene que estar sobresaturado con respecto a glucosa y debe contener suficiente humedad para que puedan formarse los cristales de hidrato. Además, no debe ser tan viscoso que pueda impedir la cristalización. Es satisfactorio un líquido de glucosa que tenga un contenido de sustancia seca de, aproximadamente 70 a 90 por ciento, aproximadamente. El líquido a que es particularmente aplicable este invento es el hidrolizado que se obtiene por hidrólisis enzimática de almidón. Tales líquidos tienen concentraciones de glucosa del orden de 91 a 100 por ciento, sobre base seca, y todos los constituyentes no glucosa que pueda haber presentes están libres de sabor y color inconvenientes. Como es natural, las soluciones puras de glucosa
15 obtenidas por disolución de glucosa para pueden usarse, pero esto no sería económico en los momentos actuales. Los hidrolizados ácidos de almidón no son tan convenientes, porque contienen concentraciones considerablemente menores de glucosa y más constituyentes no glucosa inconvenientes.

20 25 30 La cristalización se realiza preferiblemente en con-



tinuo, habiendo varios tipos de equipo que dan resulta-
do satisfactorio. Por ejemplo, puede usarse un transporta-
tador de hélice que trabaje a una velocidad suficiente-
mente rápida, para producir un lecho de siembra violenta-
mente agitado, para realizar la cristalización. O bien,
5 puede colocarse el lecho de siembra sobre un transporta-
dor vibratorio y esparcirse el líquido sobre el mismo.
Pueden usarse lechos fluidos en que la siembra se mantie-
ne en movimiento violento neumáticamente (por ejemplo, con
10 aire) y dejar que entre en contacto con líquido que contie-
ne glucosa en forma atomizada. Este último método permite
la cristalización y la aglomeración, así como el secado
de los aglomerados en una sola unidad.

El lecho de siembra al comienzo del procedimiento
15 debe estar constituido preferiblemente, o predominantemente,
de cristales de glucosa hidrato secos. Con la expresión
"secos" se alude aquí a que no contiene humedad
superior a la que permite un fácil manejo. Son límites prac-
ticables los de 8-10 por ciento, aproximadamente. Posterior-
20 mente, el producto es auto-sembrable. Pueden emplearse va-
rias relaciones de siembra a líquido. Desde un punto de vis-
ta económico, conviene mantener la cantidad de siembra en un
mínimo.

La temperatura del líquido que se quiere cristalizar
25 puede ser cualquier temperatura por encima o dentro de los
límites de transición de unos 50 a 55°C. Para todos los fi-
nes prácticos, la temperatura de este líquido no debe ser
menor que, aproximadamente, 50°C, y convenientemente debe
estar entre 50 y 67°C., aproximadamente. La temperatura
30 del lecho de siembra debe ser suficientemente baja para in-



ducir una cristalización espontánea, rápida, sin pro-
ducir una mezcla viscosa que impediría la cristaliza-
ción libre de glucosa hidrato. La temperatura del lecho
de siembra dependerá en cierta medida de la cantidad
de líquido necesario para enfriar e inducir la cristali-
zación rápida y espontánea en el mismo. Por ejemplo, cuan-
to menos líquido haya que enfriar, mayor será la tempe-
ratura del lecho de siembra y viceversa, para una tempe-
ratura dada del líquido. Son límites prácticos de tem-
peratura los de 20 a 25° para el lecho de siembra. Si
se usan temperaturas por debajo de 15°C, para el lecho
de siembra, puede ser una reducción en la velocidad de
cristalización, debido al desarrollo de una viscosidad
extraordinariamente elevada del líquido que impide la
cristalización.

Las ventajas de este invento con respecto a los
procedimientos que se seguían hasta ahora son evidentes.
El procedimiento puede realizarse en muy poco tiempo y de
modo continuo con un mínimo de equipo. El producto puede
obtenerse de varias formas, p.ej. en polvo o aglomerado,
que puede empaquetarse y transportarse con facilidad.

Los siguientes ejemplos, que son típicos e infor-
mativos únicamente y no deben considerarse en modo alguno
como limitativos, ilustrarán más este invento.

25

Ejemplo 1

Un líquido de primera extracción obtenido por hidró-
lisis de almidón, primeramente con ácido hasta un D.E. de
18 a 20, y luego con un enzima sacarificante, se cristali-

30

280126



zó de acuerdo con los principios de este invento. El líquido tenía un D.E. de 94 por ciento y una densidad de 39° Be. Se atomizaron continuamente 7,5 kg. del líquido, a una temperatura de 67°C., sobre 20 kilogramos de un lecho de siembra, violentamente agitado, constituido por cristales de glucosa hidrato (D.E. de 99,9 por ciento), a una velocidad de 7-8 kilogramos por hora. La temperatura del lecho de siembra fué 27-29°C. Se mantuvo el lecho en agitación violenta mediante una corriente de aire a 25°C. La realización de lecho de siembra a líquido de glucosa, sobre base de sustancia seca, fué 3,3 a 1. El producto resultante estaba constituido por aglomerados de glucosa hidrato microcristalinos, sueltos, secos. Se secaron inmediatamente después de su formación por una corriente continua de aire caliente a 50° C, hasta que se rebajó el contenido de humedad a 8 por ciento.

Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1, a excepción de que el lecho de siembra (20 kilogramos) tenía un D.E de 97 por ciento y la relación de lecho de siembra a líquido de glucosa (14,5 kilogramos) sobre base de sustancia seca, fué 1,7 a 1, y la velocidad fué 5 kilogramos por hora.

El producto obtenido era prácticamente idéntico al obtenido por el método del Ejemplo 1.

Ejemplo 3

En este ejemplo se usó siembra húmeda. Se formó por agitación durante un periodo de tiempo prolongado de un

26



líquido conteniendo glucosa que se había obtenido por
 hidrólisis enzimica de almidón como se ha descrito en el
 Ejemplo 1, teniendo dicho líquido un D.E. de 95 por ciento
 y una densidad de 42° Be. Esta siembra era practicamente un
 5 completo por glucosa hidrato microcristalino. Se mantuvo
 en un mezclador de tipo transportador de hélice a una
 temperatura de unos 26 a 32°C. Se añadió a un extremo
 del mezclador de una solución clara conteniendo glucosa
 a 42° Be. y un D.E. de 95 por ciento y a una temperatura
 10 de 54-55°C. La velocidad de flujo a través del mezclador
 fué de 3,785 l. por minuto. La solución clara añadida se
 transformó inmediatamente en una masa blanca microcristalina,
 de aspecto de "fondant", equilibrada con la siembra original
 que era en su totalidad practicamente cristales de glucosa hidrato.
 15 El mezclado se continuó hasta que el producto se hizo granular.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en
 Estados Unidos de América, con fecha 24 de agosto de
 1961, bajo el número 133.566, se acoge a los beneficios
 20 del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

25 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:

- 30 1ª. - Un procedimiento para cristalizar dextrasa hi-

280126



9 AD

5 dratada a partir de líquidos que contienen dextrosa, que se caracteriza por enfriar rápidamente una solución, sobresaturada respecto a la dextrosa y que contiene aproximadamente 70 a aproximadamente 90% de substancia seca y
10 que tiene una temperatura superior a unos 50°C mezclándola rápida e íntimamente con un lecho de siembra que consiste predominantemente en cristales de dextrosa hidratada que tiene una temperatura marcadamente menor de unos 50°C, con lo cual ocurre formación espontánea de microcristales de dextrosa hidratada en dicha solución;

2ª.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque la solución sobresaturada que es enfriada tiene una temperatura dentro de la gama de unos 50 a 67°C.

15 3ª. - Un procedimiento según los puntos 1 o 2, caracterizado porque los microcristales de dextrosa hidratada son secados inmediatamente después de su formación.

20 4ª. - Un procedimiento según los puntos 1, 2 o 3, caracterizado porque la mezcla se realiza por agitación violenta.

25 5ª. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque la solución sobresaturada de dextrosa es enfriada rápidamente pulverizándola sobre un lecho de siembra violentamente agitado, con lo cual ocurre una microcristalización de dextrosa hidratada y, en esencia de manera simultánea, una aglomeración de los cristales resultantes.

30 6ª. - Un procedimiento según el punto 5, caracterizado porque el lecho de siembra es mantenido en movimiento violento por medio de aire.

280126



7º. - Un procedimiento según los puntos 5 o 6, caracterizado porque se introduce una atmósfera secante en la zona en la cual la solución pulverizada y el lecho de siembra se encuentran, con lo cual los aglomerados resultantes son secados en esencia simultáneamente al tiempo que se forman.

8º. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque dicha solución se obtiene por la hidrólisis enzimática de almidón y tiene un E.D. de 91 a 100%, base seca.

9º. - Un procedimiento para cristalizar dextrosa hidratada.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 ABR. 1963

P.A.

Alberto de Ezaburu
Patente

280126