

25 JUN 1964

P- 26.282

A 75.405  
U.S. 331.349  
(AMS)



1964

297145

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 C I O N

formulada el 2 de Marzo de 1.964, con el nº 297.145

en

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 America, por:

\* UN METODO DE PURIFICAR UNA SOLUCION DILUIDA DE SACAROSA\*

---

Esta invención es una mejora en la desionización  
de soluciones acuosas de azúcar por medio de resinas sinte-  
ticas cambiadoras de cationes.

De acuerdo con la presente invención, se propor-  
ciona, más en particular, un método de purificar una solu-  
ción diluida de sacarosa que contiene sales disueltas, carac-  
terizado por las dos operaciones esenciales de dirigir la  
solución primeramente a través de un lecho de resina cam-  
biadora de cationes fuertemente ácida, en la cual el agen-  
te de reticulación está presente en cantidades compren-

5

10



5 didas en el margen de aproximadamente 10'5% a aproximada-  
 mente 50% del copolímero de resina y, subsiguientemente,  
 a través de un lecho de resina cambiadora de cationes fuer-  
 temente ácida, en la cual el agente de reticulación está  
 presente en cantidades comprendidas entre aproximadamente  
 1% y aproximadamente 10%, estando ambas resinas en la for-  
 ma hidrogenada.

10 Se sabe que en el tratamiento tanto del jugo de la  
 remolacha azucarera como del jugo de la caña de azúcar, la  
 presencia de sales inorgánicas en las soluciones azucaradas  
 interfiere la recuperación de la sacarosa. Es sabido, tam-  
 bién que las sales de metales diferentes tienen efectos  
 diferentes, y que los metales alcalino-térreos tales como  
 el calcio, son mucho más productores de melaza de lo que  
 15 lo es el sodio. La presencia de calcio en las soluciones  
 de refinería es también rechazable debido a la razón de  
 que sus sales son principalmente responsables de la costra  
 que se forma en los evaporadores. Para superar estos efec-  
 tos de las sales se ha propuesto, hasta ahora, desionizar  
 20 el jugo clarificado del azúcar bruto, haciéndolo pasar pri-  
 meramente a través de un lecho de resina cambiadora de catio-  
 nes, en el cual los iones hidrógeno de la resina son cam-  
 biados por los cationes de la sal en solución, y, seguida-  
 mente, por un lecho de resina cambiadora de aniones, la cual  
 25 absorbe el ácido formado en el lecho del material cambiador  
 de cationes.

Habitualmente, se hace pasar el jugo de esta ma-  
 nera a través de lechos cambiadores de cationes y de anio-  
 nes puestos en serie, reduciéndose en etapas el contenido  
 30 salino del jugo. Una desventaja de este procedimiento es

297145



que la acidez del jarabe que sale del lecho cambiador de cationes conduce a la inversión de la sacarosa. Además, la misma resina cambiadora de cationes regenerada (en forma  $H^+$ ) sirve como catalizador heterogéneo de la acidez, incrementando más el problema de la inversión. Para superar esto, la temperatura del jarabe debe ser reducida a 20°C aproximadamente, o incluso más baja, pero ni siquiera esto resuelve por completo el problema. Una desventaja más del procedimiento es que el elevado contenido de calcio del jarabe clarificado, requiere emplear técnicas de regeneración especiales para conseguir la operación más económica.

Los materiales cambiadores de cationes utilizados hasta ahora para desionizar soluciones de azúcar, tanto solos como en lechos mixtos como se acaba de describir, han sido los que contienen grupos polares fuertemente ácidos, tales como sulfonato o sulfato, así como los que tienen radicales ácidos carboxílicos como grupos polares.

Los carbones sulfonados, las resinas sulfonadas, de fenol-formaldehído y los copolímeros sulfonados de estireno-divinilbenceno, los cuales tipifican los cambiadores de cationes fuertemente ácidos, tienen la facultad de desdoblar las sales neutras, es decir, de reemplazar los cationes de la sal por iones hidrógeno procedentes del material cambiador. Los cambiadores de cationes carboxílicos son en su forma ácida, de naturaleza débilmente ácida y no desdoblan las sales hasta un grado esencial.

Debido a los problemas que se encuentran con el uso de resinas cambiadoras de cationes fuertemente ácidas, se ha forzado generalmente a la técnica anterior a recurrir a los cambiadores de cationes débilmente ácidos y menos

297145



5  
10  
eficaces, para la purificación del azúcar. Los riesgos de la inversión del azúcar que han hecho prohibitivo normalmente el uso de los materiales fuertemente ácidos, son superados sustancialmente por el uso de las resinas débilmente ácidas. Pero, al mismo tiempo, existe una disminución comparable de eficacia del proceso, con el resultado de que los cationes inorgánicos, los compuestos nitrogenados y otras impurezas orgánicas no son eliminados hasta un grado suficientemente deseable. Debido al problema de la inversión relacionado con el uso de resinas cambiadoras de cationes a base de ácidos sulfónicos, el uso del cambio de iones en la industria del azúcar ha encontrado solamente una aceptación muy limitada.

15  
Todas las desventajas de estos métodos de la técnica anterior han sido superadas por el presente método que consiste en un tratamiento en dos etapas de las soluciones de azúcar, utilizando dos diferentes resinas cambiadoras de cationes que se encuentran ambas en la forma  $H^+$

20  
25  
La primera es una resina cambiadora de cationes fuertemente ácida que está altamente reticulada, estando presente el agente de reticulación en cantidades comprendidas entre aproximadamente 10'5% y aproximadamente 50% del copolímero de la resina. La segunda es una resina cambiadora de cationes fuertemente ácida que tiene un grado relativamente escaso de reticulación, estando presente el agente de reticulación en cantidades comprendidas entre aproximadamente 1% y aproximadamente 10% del copolímero de la resina.

30  
Cuanto más bajo sea el grado de reticulación de la resina cambiadora de cationes, mayor será la actividad de la resina para invertir el azúcar por catálisis hetero-

297145



génea. Esto parece ser debido al hecho de que existe una gran velocidad de difusión del azúcar a través de la estructura del gel de una resina que esté menos densamente reticulada. Cuando se emplean estas resinas cambiadoras de cationes relativamente poco reticuladas, el peligro de inversión hace que los refinadores de azúcar recurran a medidas tan caras como el enfriamiento de los jugos de azúcar desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 10°C, calentando seguidamente el jugo otra vez hasta 60°C o más, después del tratamiento con la resina, con el fin de obtener cristales de azúcar por evaporación.

Como se ha señalado arriba, ni siquiera este tratamiento de enfriamiento eliminará por completo la inversión del azúcar, ni se conseguirá tampoco con el uso de resinas cambiadoras de cationes carboxílicos débilmente ácidas y menos eficaces. Se ha obtenido en los últimos años alguna mejora a este respecto, debido a la producción de resinas altamente reticuladas. Tiene el mérito de suprimir la inversión, debida aparentemente al hecho de que tiene lugar una velocidad de difusión relativamente menor del azúcar a través de la estructura de gel de la resina, tendiendo esto a rebajar la actividad catalítica de la resina sobre el azúcar. La disponibilidad comparativamente reciente de estructuras macrorreticulares que tengan un grado muy elevado de reticulación, permite hacer uso de este principio con una eficacia aún mayor. Sin embargo, las resinas altamente reticuladas no son en sí completamente satisfactorias para la purificación del azúcar, porque fracasan en la eliminación de cationes orgánicos tales como aminoácidos, y hay una considerable infiltración de cenizas.

297145



La presente invención supera todas estas dificultades descritas. Haciendo pasar primeramente el azúcar a través de las resinas cambiadoras de cationes altamente reticuladas, se lleva a cabo una considerable cantidad del trabajo de desionización, y se elimina el grueso de los cationes, tales como los constituyentes de las cenizas, teniendo lugar una inversión despreciable. El paso del azúcar a través de la segunda unidad de resina relativamente poco reticulada, sirve para eliminar cualquier ceniza que pudiera haberse infiltrado por la primera resina, así como cualesquiera cationes orgánicos, tales como aminoácidos, que quedaran. Por medio de esta técnica, el azúcar entra en contacto con la resina más activa catalíticamente sólo durante un corto período de tiempo, pero el período de tiempo es suficiente para permitir la eliminación completa de las bases orgánicas.

La inversión de la sacarosa se reduce, por lo tanto, al mínimo.

En la fase de regeneración, la resina altamente reticulada es regenerada preferiblemente con ácido clorhídrico o con ácido sulfúrico. La resina relativamente poco reticulada es tratada, primeramente, con un álcali, tal como amoníaco o sosa cáustica, o con una sal tal como cloruro sódico, o con una mezcla de álcali y de sal. Este tratamiento sirve para eluir los cationes orgánicos, después de lo cual la resina puede ser regenerada seguidamente con ácido. Incidentalmente, a partir de este efluente se pueden recuperar, si se desea, cationes orgánicos valiosos, tales como betaína, aminoácidos y similares.

Las resinas cambiadoras de cationes altamente reticuladas que se utilizan en la primera etapa, son bien conoci

297145



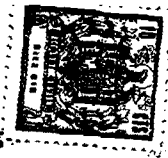
das y se pueden adquirir en el comercio en cualquiera de las formas habituales no macrorreticulares, tales como Amberlite IR-122 o Amberlite 124, o en las estructuras macrorreticulares más recientes, tales como Amberlite 200. Las resinas poco reticuladas son también productos que pueden adquirirse en el comercio, tales como las que se venden bajo la marca Amberlite IR-120. Todos estos productos son fabricados y distribuidos por la Rohm & Haas Company, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos.

Debe entenderse que se pueden practicar otras variaciones de la presente invención, más o menos evidentes, sin apartarse del espíritu y alcance de la misma. Por ejemplo, entre las operaciones primera y segunda, se puede intercalar un proceso de filtración o un tratamiento por medio de una resina cambiadora de aniones. Aunque estas y otras mejoras podrían resultar convenientes por una razón u otra, los efectos principales realizados por el uso de la presente invención de una resina cambiadora de cationes altamente reticulada seguida por una resina cambiadora de cationes escasamente reticulada, serán experimentados de acuerdo con las enseñanzas precedentes.

La presente invención será mejor entendida examinando los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Se enfriaron hasta unos 15°C, tres muestras de 25 litros de jugo de azúcar de remolacha tomadas después del segundo proceso de carbonatación en una instalación de refinación de azúcar y, seguidamente, fueron desionizadas median



te los tres métodos siguientes, respectivamente:

Método A (La presente invención)

5 Una primera columna que contenía un litro de una resina cambiadora de cationes fuertemente ácida preparada a partir de estireno y 12'5% de divinilbenceno como agente de reticulación, fué sometida a regeneración haciendo pasar dos litros de una solución al 5% de HCL a través de la columna. El jugo de azúcar fué hecho pasar, seguidamente, a través de la columna a una velocidad tal que se necesitaron 10 dos horas para que el jugo pasara por completo a través de la columna.

15 El efluente de solución de azúcar procedente de la primera columna se hizo pasar inmediatamente a través de una segunda columna que contenía 0'5 litros de una resina cambiadora de cationes fuertemente ácida preparada a partir de estireno y 8'5% de divinilbenceno, habiendo sido esta resina regenerada primero de igual modo con un litro de HCL al 5%. La velocidad del paso de la solución azucarada por la segunda columna, fué la misma que por la primera columna. 20

Método B

25 Una columna que contenía 1'7 litros del mismo tipo de resina que en la primera columna del Método A, fué sometida a regeneración haciendo pasar a través de ella 3'4 litros de una solución al 5% de HCL. Seguidamente, se hizo pasar el jugo azucarado a través de la columna de resina.

Método C

30 Una columna que contenía 1'7 litros del mismo tipo de resina que en la segunda columna del Método A, fué sometida a regeneración haciendo pasar a su través 3'4

297145



litros de una solución de HCL al 5%. Seguidamente, se hizo pasar el jugo azucarado a través de la columna de resina. Los resultados se indican en la Tabla I a continuación.

5

Tabla I

<u>Método</u>	<u>% de cationes inorgánicos eliminados</u>	<u>% de cationes orgánicos eliminados</u>	<u>Aumento de la cantidad de azúcar invertida, % sobre el sólido</u>
A	97	86	0'03
B	95	47	0'03
C	95	71	0'08

Ejemplo 2

15 Dos muestra de 25 litros de jugo de azúcar de caña tomadas después del proceso de clarificación con fosfato en una refinaria de azúcar, se enfrían hasta unos 12°C y, seguidamente, se desionizan mediante los tres métodos siguientes, respectivamente:

Método A (La presente invención)

20 Una primera columna que contiene un litro de una resina cambiadora de cationes fuertemente ácida preparada a partir de estireno y 12'5% de divinilbenceno como agente de reticulación, se regenera haciendo pasar dos litros de una solución al 7% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a través de la columna. El jugo de azúcar es  
25 hecho pasar, seguidamente, a través de la columna a una velocidad tal que se necesitan aproximadamente dos horas para que el jugo pase por completo a través de la columna.

30 El efluente de la solución azucarada procedente de la primera columna es hecho pasar luego a través de una segunda columna que contiene 0'5 litros de una resina cambiadora de



5 cationes fuertemente ácida preparada a partir de estireno y 8'5% de divinilbenceno, habiendo sido esta resina regenerada primero de igual modo con un litro de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 7%. La velocidad del paso de la solución azucarada a través de la segunda columna es la misma que a través de la primera columna.

Método B

10 Una columna que contiene 1'7 litros de una resina cambiadora de cationes fuertemente ácida, preparada a partir de estireno y 12'5% de divinil benceno como agente de reticulación, es sometida a regeneración haciendo pasar a través de ella 3'4 litros de una solución al 7% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Seguidamente, se hace pasar el jugo azucarado a través de la columna de resina.

Método C

15 Se emplea una columna que contiene 1'7 litros de una resina cambiadora de cationes fuertemente ácida, preparada a partir de estireno y 8'5% de divinilbenceno, habiendo sido regenerada esta resina de igual modo con 3'4 litros de una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 7%. Seguidamente, se hace pasar el jugo azucarado a través de la columna de resina.

20 Los resultados que pueden obtenerse en estos procedimientos pueden estar representados ilustrativamente por las cifras de la Tabla II, que se indica a continuación:

297145



Tabla II

<u>Método</u>	<u>% de cationes inor gánicos eliminados</u>	<u>% de cationes orgá nicos eliminados</u>	<u>Aumento de la cantidad de azúcar invertida, % sobre sólido</u>
A	98	90	0'03
B	96	50	0'03
C	96	70	0'09

10 Se obtienen resultados igualmente satisfactorios cuando el grado de reticulación de la primera resina se varía desde 10'5 al 50% y se utiliza en combinación con una segunda resina cuyo grado de reticulación varía de 1 a 10%

15 En todos los casos es claramente evidente que el método en dos etapas de la presente invención es muy superior al uso de sólo una resina cambiadora de cationes altamente reticulada o sólo una resina cambiadora de cationes escasamente reticulada, como en los métodos de la técnica anterior.

20 Sin ningún aumento de azúcar invertida sobre los resultados obtenidos cuando se utiliza sólo el material altamente reticulado, se obtienen resultados en términos de grado de desionización de la solución de azúcar que sobrepasen incluso a los obtenidos cuando se emplee solamente material poco reticulado.

25 La invención parece ser principalmente una función del grado relativo de reticulación de cada una de las resinas cambiadoras de cationes utilizadas en las dos etapas consecutivas del proceso. No es crítico evidentemente el agente de reticulación que se emplee ni tampoco cual sea la cadena fundamental del polímero. Tampoco es de elección  
30 limitada el grupo funcional empleado, a excepción de que



debe ser uno que sea fuertemente ácido. Se pueden emplear agentes de reticulación tales como divinilbenceno, diviniltolueno, trivinilbenceno, divinilnaftaleno, diacrilato o dimetacrilato de etilenglicol, un diacrilato o dimetacrilato de propilén glicol, dietilén glicol, trimetilén glicol, hexa metilén glicol o similares. Además, se pueden emplear agentes de reticulación tales como 1,2-diviniloxietano, 1,2,3-triviniloxipropano, 1,4-diviniloxibutano, 1,2-bis(vinilmercapto)etano, 1,4-bis(vinilmercapto)butano, divinilxileno, diviniletilbenceno, éster divinílico, divinilsulfona, éteres alílicos de compuestos polivalentes, tales como de glicerina, pentaeritrina, resorcina, etc, divinilcetona, sulfuro de divinilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, carbonato de dialilo, succinato de dialilo, malonato de dialilo, oxilato de dialilo, adipato de dialilo, sebacato de dialilo, tartrato de dialilo, silicato de dialilo, tricarbailato de trialilo, aconitato de trialilo, citrato de trialilo, fosfato de trialilo, N,N'-metilenodiacrilamida, N,N'-atilidenodiacrilamida, 1,2-di(alfa-metilmetilenosulfonamido)etileno, y así sucesivamente.

#### N O T A

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

1º.- Un método de purificar una solución diluida de sacarosa que contiene sales disueltas, caracterizado por



las dos operaciones esenciales de dirigir la solución primeramente a través de un lecho de resina intercambiadora de cationes fuertemente ácida en la que el agente reticulante está presente en cantidades que oscilan entre aproximadamente 10'5% y aproximadamente 50% del copolimero resinoso y posteriormente a través de un lecho de resina intercambiadora de cationes fuertemente ácida en la que el agente reticulante está presente en cantidades que oscilan entre aproximadamente 1% y aproximadamente 10%, estando ambas resinas en la forma hidrogenada.

2º.- Un método de acuerdo con el punto 1 caracterizado por el hecho de que los grupos polares fuertemente ácidos de cada una de las dos resinas intercambiadoras de cationes constan de grupos sulfonato o sulfato.

3º.- Un método de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizado por el hecho de que la resina que tiene un agente reticulante en cantidades que oscilan entre 10'5% y 50% tiene una estructura macrorreticular.

4º.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3, que está integrado en un procedimiento cíclico caracterizado por las dos operaciones esenciales de dirigir la solución primeramente a través de un lecho de resina intercambiadora de cationes fuertemente ácida en la que el agente reticulante está presente en cantidades que oscilan entre aproximadamente 10'5% y aproximadamente 50% del copolimero resinoso, hacer pasar luego el efluente del primer lecho a través de un lecho de resina intercambiadora de cationes fuertemente ácida en la que el agente reticulante está presente en cantidades que oscilan entre aproximadamente 1% y aproximadamente 10%, estando ambas resinas en la forma

297145



5 hidrogenada, degenerar luego la resina más altamente reticulada haciendo pasar a través de aquel lecho un ácido mineral consistente en ácido sulfurico o ácido clorhidrico, y regenerar igualmente la resina menos reticulada haciendo circular a través de aquel lecho un agente purificador de cationes orgánicos que consiste en amoniaco, o sosa caustica o cloruro sódico, seguido por un regenerador de ácido mineral que consta de ácidos clorhidrico o sulfurico, repitiendose luego el ciclo haciendo pasar a través de los dos lechos de resina más solución diluida de sacarosa para ser purificada.

10

5º.- Un método de purificar una solución diluida de sacarosa.

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.

25 JUN 1934  
Madrid

P. A.  
Por Poder  
*Carl*

297145

— 10/  
*M. On*