

379 267



REGISTRO	CA
CLASIFICACION	
CLAVE	C-08
SUBCLAS.	B

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

por "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER XILOSA Y XILITOL DE MATERIAS CELULOSICAS DE DESECHO", a favor de Don LUCIANO NOBILE, residente en NAPOLIS (Italia), Via Petrarca, 193.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener productos estimables, y en particular xilosa o xilitol que provienen de materias celulósicas de desecho que, hasta hoy día no habian encontrado ninguna utilización industrial, tales como las cáscaras de almendras, de nueces, orujos de aceitunas extrujadas y similares.

Es sabido que la xilosa y el xilitol tienen cada vez más importancia en el transcurso de estos últimos años como edulcorantes, en particular para productos para diabéticos, así como intermediarios en la industria farmacéutica, cosmé-

379267



tica, detergentes, resinas sintéticas, etc.

Igualmente es sabido que la xilosa está presente en elevado porcentaje en la hemicélula de las materias vegetales. Sin embargo, su extracción de estas materias resulta

5. extremadamente difícil ya que el paso simultáneo en solución durante la hidrólisis de los pentosanos, de las hexosas y de otras pentosas, así como de las sustancias minerales, impiden la cristalización. Además, en las condiciones de hidrólisis conocidas, no puede evitarse que cantidades importantes de xilosa degraden en furfural o que resinifiquen.
- 10.

Ahora hemos encontrado un procedimiento que permite solubilizar selectivamente, y por consiguiente recuperar por cristalización, la xilosa contenida en las cáscaras de almendras y de nueces, en los orujos de aceitunas extrujadas y de

15. materias similares de desecho, de las cuales no existía hasta el presente ninguna posibilidad de obtener xilosa con un buen rendimiento, poseyendo un elevado grado de pureza. La esencia de la invención consiste en el hecho de haber realizado un ciclo de solubilización hidrolítica donde prácticamente las cáscaras se desplazan en contracorriente con agua acidificada mediante ácido sulfúrico, bajo condiciones críticas, estrictamente controladas, de temperaturas, de presión, de tiempo, de pH, de relación sólido:líquido.
- 20.

- Se apreciará inmediatamente la ventaja económica que reside en el hecho de acoger materias reputadas en cantidades notables, mediante un procedimiento poco costoso, a partir de materias que, hasta el presente, no habían previsto ninguna
- 25.

319267



posibilidad de utilización industrial.

A continuación hacemos referencia, en detalles, las fases operativas que marcan el procedimiento objeto de la presente invención.

5. A) Prelavado - Las cáscaras son lavadas con agua ligeramente alcalina, que contiene una cantidad comprendida entre 1 por mil y 1 por ciento de un álcali fuerte tal como el hidrato de sosa, amónico y similares.

10. El agua de lavado, cargada en relación de 2 litros/kilogramo de cáscaras, se mantiene a una temperatura de aproximadamente 100°C, y el lavado se prolonga durante dos horas aproximadamente.

15. En estas condiciones solamente se solubilizan las sales inorgánicas, los cauchos hidrosolubles o fundibles formados esencialmente de arábanos, galacto-mananos, sustancias de naturaleza tánica y glucósidos. La eliminación de estas sustancias es necesaria, ya que en la fase sucesiva de hidrólisis enviarían en solución otros azúcares que, como se ha indicado precedentemente, impedirían la cristalización de la xilosa. Los iones de los metales pesados naturalmente presentes en las materias a hidrolizar y que provienen de la instalación, aparte de tener un efecto inhibitor sobre la cristalización de la xilosa, formarían con los azúcares en solución, complejos y quelatos de color que darían a la xilosa una coloración difícil de eliminar.
- 20.
- 25.

Las aguas de lavado se eliminan del ciclo. El dispositivo de lavado puede ser del tipo continuo o discontinuo.



379267

De preferencia se emplea un transportador de tornillo sin fin con camisa de vapor que funciona en continuo.

Las cáscaras lavadas y extraídas se introducen en los aparatos de hidrólisis en cantidad determinada y constante con la ayuda de balanzas dosificadoras y de tolvas.

5. B) - 1ª hidrólisis - La hidrólisis de las materias tratadas se efectúa en dos fases sucesivas de manera que se mantengan condiciones lo más calmosas posibles y lejos de las que llevarían a un ataque de la estructura molecular de la celulosa, con un consiguiente paso en solución de glucosa. La 1ª hidrólisis se realiza con agua desionizada a la cual se adiciona 1,5% de  $H_2SO_4$ , en las condiciones críticas siguientes:
- relación de carga  
hectólitros de agua acidulada: kilogramos de cáscara =
15. 125 - 150
- temperatura 140 - 145°C
  - presión 4 - 4,5 atmósferas
  - tiempo : aproximadamente 2 horas
  - pH = 0,5 - 1,5.
20. La hidrólisis se realiza de preferencia en herbidores esféricos, giratorios, calentados por admisión de vapor directo. Al realizar las condiciones de hidrólisis arriba indicadas, el pH se tampona espontáneamente en el intervalo de los valores indicados. Terminada la hidrólisis, el líquido
25. contiene una cantidad de pentosa igual al 50-60% de las pentosas presentes en la carga de partida con una pureza del 90 - 95%.



379267

Por la denominación "pureza" se significa la relación entre las pentosas y los azúcares totales presentes en solución.

5. Terminada la hidrólisis, se descarga el líquido mediante una puerta provista de una reja y se le envía a la concentración (ver la fase E que sigue), mientras que las cáscaras quedan en el autoclave para ser sometidas a la segunda hidrólisis.

10. C) - 2ª hidrólisis - La segunda hidrólisis se efectúa con agua desionizada que contiene el 1% de  $H_2SO_4$ .

Las condiciones de hidrólisis son parecidas a las de la primera hidrólisis y, asimismo en este caso, el pH se tampona entre 0,5 y 1,5.

15. Cuando ha terminado la hidrólisis, el líquido contiene una cantidad de pentosa igual al 20-30% de las pentosas contenidas en las cáscaras de partida, con una pureza del 80-85%.

20. Finalmente la hidrólisis, se descarga el líquido por una puerta provista de una reja, se lleva a un contenido equivalente al 1,5% de  $H_2SO_4$  o se envía como medio hidrolizante a la primera hidrólisis de una segunda carga de cáscaras a ser tratadas, mientras que las cáscaras son enviadas al lavado.

25. D) - Lavado - Las cáscaras que han sufrido los dos tratamientos de solubilización de los pentosanos por hidrólisis ácida, se lavan con agua calentada en las condiciones críticas siguientes:

379267



- Relación de carga

hectólitros de agua: kilogramos de residuo  $\approx$  125 - 150

- Temperatura del agua 100°C aproximadamente

- Tiempo de lavado: 30 minutos.

5. Las aguas calentadas de lavado descargadas, son llevadas a un contenido del 1% en  $H_2SO_4$  y se emplean como líquido para la segunda hidrólisis de la segunda carga de cáscaras a ser tratadas.

10. Las cáscaras agotadas son, por el contrario, enviadas directamente a la combustión y son suficientes para producir todo el vapor necesario para el procedimiento.

Se observa que las fases B, C, D, forman practicamente una contracorriente entre las cáscaras y los líquidos.

15. La fase gaseosa, ya sea de las autoclaves de hidrólisis como del autoclave de lavado, se extiende de preferencia al final de cada operación a través de un haz al intercambiador que precalienta el agua destinada al lavado.

Esta fase gaseosa está formada esencialmente por el vapor de agua, del furfural y del ácido acético.

20. E) - Recuperación de la xilosa - Como se ha indicado en el punto B, el líquido de la primera hidrólisis se envía a la recuperación de la xilosa.

25. Esta fase de recuperación comprende cierto número de operaciones, que se especifican más adelante, conducidas asimismo en condiciones tales para obtener rendimientos elevados en xilosa sin degradación en furfural.

a) 1ª decoloración mediante carbón activo, de prefe-

379267



rencia mediante carbón "anticromos" para pH muy ácido, en frío. Tras una hora de tratamiento se añade tierra filtrante y se filtra;

5. b) post-hidrólisis, que tiene la finalidad de separar los pentosanos hidrosolubles todavía presentes liberando la xilosa; se realiza manteniendo el líquido durante dos horas a 100°C-110°C;

10. c) concentración de triple efecto bajo vacío llevada hasta el 30% del volumen inicial; se realiza alimentando en continuo los concentradores con el líquido del depósito de post-hidrólisis.

15. Se elimina mediante la fase vapor asimismo el ácido acético y fórmico aún presentes, mientras que la presencia de ácido sulfúrico completa la hidrólisis de eventuales polímeros de la xilosa, que tengan un peso molecular bajo.

20. d) neutralización y segunda decoloración: el líquido concentrado es llevado a pH de 3-3,5, con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , y después se adiciona carbón "anticromos" y tierra filtrante. El tratamiento decolorante se prolonga por un período de una hora a la temperatura de 50°C, después de lo cual se filtra y se lava sobre el filtro con agua hasta alcanzar el volumen su valor inicial.

25. e) Desionización por paso del líquido que proviene de la fase precedente a través de un sistema de resina desionizante que comprende esencialmente dos resinas catiónicas y dos resinas aniónicas empleadas alternativamente.

Como eluente se emplea agua desionizada.

379267



Los pH de las resinas aniónicas son críticos ya que los pH decididamente alcalinos y en particular el pH 10, ocasiona la epimerización de la xilosa.

- f) Segunda concentración hasta alcanzar un volumen equivalente al 15% del inicial. Primeramente se concentra en un triple efecto y a continuación en un evaporador de película. La última fase de la concentración tiene lugar en un evaporador de película para evitar la caramelización de la eventual glucosa presente y, por consiguiente, la coloración en amarillo de los licores madres y de la xilosa que se obtiene al final. Al acabar esta operación, la solución tiene una concentración en azúcares del 80%.
- 5.
- 10.

- g) Cristalización mediante adición al jarabe que contiene el 80% de azúcares, del 13-14 % en peso, en relación a los azúcares propios de meyanol. Se deja cristalizar por algunas horas bajo débil agitación intermitente y a continuación se centrifuga y se deseca la xilosa cristalina, muy pura, obtenida.
- 15.

- Según una alternativa, siempre comprendida dentro al alcance de la presente invención, en la fase de recuperación de la xilosa, se puede introducir una variación que permite eliminar desde el principio el pequeño porcentaje de glucosa presente y, por consiguiente, evitar todo peligro de caramelización y de desfavorable incidencia sobre la cristalización: en efecto, se obtienen los rendimientos de cristalización más elevados (prácticamente se pasa de rendimientos de casi el 65% a rendimientos de cerca del 85%).
- 20.
- 25.

379267



- Más precisamente, es posible efectuar ante todo la post-hidrólisis en el punto b) y neutralizar inmediatamente con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  el líquido ácido hasta un pH 5-6: seguidamente se añade 1 g/litro de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , se enfría a
5. unos  $30^\circ\text{C}$  y se insemna con 1 g/litro de levadura de cerveza. De esta manera la glucosa fermenta. La xilosa queda en solución, mientras que la levadura y el micelio se eliminan por filtración y el líquido filtrado se envía a la decoloración, concentración, desionización y cristalización como
10. ya se ha descrito en los puntos a, c, d, e, f, g.
- F) = Los licores madres residuales de la cristalización de la xilosa, que contienen el 35% de la xilosa presente en el momento del inicio de la fase E así como todos los otros azúcares, son liberados por destilación bajo vacío del metanol que es recuperado y se devuelve al ciclo.
15. G) - Hidrogenación - Sucesivamente los licores madres se diluyen con agua desionizada hasta un contenido en azúcares totales igual al 50% y se someten a hidrogenación catalítica. De preferencia la hidrogenación se conduce en presencia de níquel Raney a  $60=100^\circ\text{C}$  y 30 atmósferas y se caracteriza por la presencia del 1% aproximadamente de  $\text{MgCO}_3$  como tampón.
- 20.

Terminada la hidrogenación, se desioniza el líquido mediante el paso a través de resinas intercambiadoras de iones, principalmente para la eliminación de los iones Ni y Mg pasados en solución.

25.

La solución depurada, perfectamente incolora, se

379267



concentra bajo vacío hasta un contenido del 70-75% de xilitol-sorbitol. Este jarabe se expende en el comercio tal cual para empleos edulcorantes o para la preparación de detergentes, etc.

5. H) - En el caso en que se desee transformar en xilitol la xilosa en cristales, se la somete a hidrogenación como se ha descrito precedentemente. A continuación, separando el catalizador por filtración, el líquido se desioniza, sucesivamente se le concentra hasta un volumen igual a 20% del volumen inicial y se le deja cristalizar por simple enfriamiento. Se separa por centrifugación el xilitol cristalizado, y los licores madres se concentran ulteriormente y a continuación se pasan a la cristalización. Tras la tercera cristalización, los licores madres se adicionan al jarabe obtenido por hidrogenación de los licores madres de cristalización de la xilosa, de la misma manera que en el punto i).
- 10.
- 15.

20. Para ilustrar mejor la realización práctica del procedimiento según la presente invención, se expone a continuación un ejemplo que no tiene ningún carácter limitativo.

EJEMPLO :

Materia de partida: cáscaras de almendras que contienen el 13,50% de humedad y el 31,91% de pentosa calculada sobre la materia seca.

25.

Seguidamente, separado el catalizador por filtración, se desioniza el líquido, se introducen 400 kilos de

379267



cáscaras de almendras en un dispositivo de lavado, por ejemplo un transportador de tornillo sin fin con camisa de vapor, mediante agua desionizada que contiene el 1% de hidrato de sosa, en una relación de agua/cáscaras  $\neq$  1,36. El agua es mantenida a temperatura de unos 100°C y el lavado se prolonga durante dos horas.

Después de este intervalo de tiempo, la masa se filtra, se eliminan las aguas de lavado y las cáscaras se introducen en hervidores esféricos giratorios, con 56 hectólitros de agua desionizada a la cual se añade el 1,5% de  $H_2SO_4$ .

La temperatura se lleva a 140°C y la presión a 4 atmósferas.

Alcanzadas las condiciones de regimen, el pH se tampona a 1,20. Después de dos horas de hidrólisis se descarga a través de una puerta provista de una reja, un líquido que tiene las características siguientes:

- densidad	7,90 <sup>a</sup> Bé
- contenido en azúcares totales	606,48 kilogramos
20. - contenido en cenizas sobre los azúcares totales en kg/litro	4,80
- contenido en pentosa	559,44 kilogramos
- pureza	92,24.

El rendimiento en pentosa, es decir pentosas pasadas en solución después de la primera hidrólisis, es equivalente al 50,6%. Este líquido es tratado en frío durante una hora con carbón activo, seguidamente se añade tierra

379267



filtrante y después se le filtra.

- Sucesivamente se le introduce en un depósito y se mantiene durante 2 horas a temperatura de 100°C. De allí el líquido pasa a concentradores de triple efecto, se impulsa
5. bajo vacío y su volumen se reduce hasta el 30% de su valor inicial; a continuación se trata con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hasta llevar el pH entre 3 y 3,5 se decolora durante una hora a 50°C con carbón "anticromos" y tierra filtrante. Se filtra y se lava sobre el filtro. Este líquido tiene una densidad de 11-12°Bé,
10. una concentración en azúcares totales del 18%, cenizas totales sobre los azúcares 3,4%, acidez sulfúrica 0,5%, acidez acética 3%. Los azúcares contenidos en la solución constituyen el 91% de los azúcares presentes al inicio del tratamiento de decoloración.
15. Se hace pasar el líquido decolorado a través de una resina catiónica, Amberlite IR 120, se eluye con agua desionizada, se hace pasar la solución extraída a pH 0,7 a través de una resina aniónica, Levatit MP 60, de donde sale a pH 8, a continuación se hace pasar todavía a través de
20. una resina catiónica, Amberlite IR 120, de donde sale a pH 2,5 y finalmente a través de una columna de Levatit MP 60, de donde sale a pH 7,5. Como eluyente se emplea siempre agua desionizada.
25. Se pasa la solución a concentradores de triple efecto hasta llevar su volumen al 14% de su valor inicial y a continuación a un evaporador de película hasta alcanzar una concentración en azúcares del 80%.

379267



A este jarabe se añade alcohol metílico en una cantidad igual al 14% en peso con respecto a los azúcares presentes y se deja cristalizar bajo débil agitación.

5. Se obtienen 424,2 kilogramos de xilosa que corresponden a un rendimiento de cristalización del 67% y un rendimiento total sobre las pentosas contenidas en las cáscaras de partida equivalente al 38,46%. Las cáscaras de las almendras que habían sido puestas aparte después de la primera hidrólisis se someten a una segunda hidrólisis, tratándolas en hervidores esféricos giratorios con 64 hectólitros de agua que contiene el 1% de  $H_2SO_4$ . La hidrólisis se prolonga durante dos horas a una temperatura de 145°C, bajo una presión de 4,5 atmósferas.

15. Después de este tiempo se descarga un líquido que tiene las características siguientes:

- |  |             |
|--|-------------|
| - densidad   | = 4,20°Bé   |
| - contenido en cenizas sobre<br>azúcares totales en kg/litro % | = 5         |
| - contenido en azúcares totales                                | = 332,80 kg |
| 20. - contenido en pentosas                                    | = 276,48 kg |
| - pureza   | = 83,07.    |

La cantidad en pentosas extraídas por esta segunda hidrólisis equivale al 24,6% de las pentosas presentes en las cáscaras de partida.

25. Esta solución llevada a un contenido del 1,5% en  $H_2SO_4$ , es empleada para efectuar la primera hidrólisis de una segunda carga de cáscaras de almendras.

5. Las cáscaras agotadas, descargadas de los aparatos de la segunda hidrólisis, son lavadas durante 30 minutos con agua a 100°C y a continuación enviadas a la combustión. Las aguas de lavado se emplean para efectuar la segunda hidrólisis de la segunda carga de cáscaras de almendras.

Los licores madres residuales de la cristalización de la xilosa son liberados por destilación bajo vacío del metanol y a continuación diluidos con agua desionizada hasta un contenido en azúcares del 50%.

10. A continuación se tamponan con MgCO y se hidrogena a 80°C y a presión de 30 atmósferas en presencia de níquel Nonay. Terminada la hidrogenación, el líquido, verdoso por quelación del níquel, se pasa sucesivamente sobre la resina IR 120, sobre la resina MP 60 hasta su completa desionización y sucesivamente se concentra hasta un contenido del 75% en polialcoholes, indicados todos como xilitol.

= . =


N O T A

20. Descrito el objeto de la presente invención, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana número 16372 A/69 del 3 de mayo de 1969.

25. 1.- Procedimiento para obtener xilosa y xilitol de materias celulósicas de desecho, tal como las cáscaras de almendras, de avellanas, de orujos de aceitunas agrupados o similares, caracterizado en que

a) las materias celulósicas son sometidas a un prelavado con agua ligeramente alcalina, a una temperatura de unos 100°C, con una relación de litros de agua:kilogramos de mare-

30.

- rias celulósicas equivalentes a 2 aproximadamente;
- b) las materias lavadas son sometidas a hidrólisis con el agua que contiene 1,5% de  $H_2SO_4$ , con una relación de hl de agua:kilogramos de materias celulósicas comprendida
5. entre 125 y 150, a una temperatura de  $140^{\circ}$ - $145^{\circ}C$ , a una presión de 4,4,5 atmósferas;
- c) el líquido de la hidrólisis es decolorado, post-hidroli-  
zado por calentamiento a  $100-110^{\circ}C$ , neutralizado hasta un  
10. pH de 3,5, desionizado, concentrado hasta un volumen equi-  
valente al 15% del volumen inicial y la xilosa cristalizada  
mediante adición al jarabe de alcohol metílico;
- d) las aguas madres de la xilosa se someten a hidrogenación  
catalítica para transformar la xilosa que ellas contienen en  
xilitol.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el  
que la fase a) de prelavado es conducida con agua que contie-  
ne de 1 por mil a 1 por ciento de un álcali fuerte, de prefe-  
rencia el hidrato de sosa.
20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el  
que durante la fase b) de la hidrólisis ácida, el pH del lí-  
quido se tampona espontáneamente entre 0,5 y 1,5.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el  
que en la fase c) el líquido es neutralizado a pH de 3-3,5  
mediante  $Ca(OH_2)$ .
25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el  
que en la c) se prolonga la post-hidrólisis durante dos ho-  
ras.
30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el  
que en la fase c) se realiza la concentración en dos fases  
sucesivas, la primera de las cuales hasta el 30% de su volu-
- 

men inicial.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la fase c) se efectúa la desionización empleando alternativamente resinas catiónicas y resinas aniónicas, siendo el pH de las resinas aniónicas siempre inferior a 10.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, en el que como resina catiónica se emplea Amberlite IR 120, y como resina aniónica Levatir MP 60.

10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el alcohol metílico necesario para la cristalización de la xilosa se adiciona al jarabe de cristalización en una cantidad equivalente a 13-14% en peso con respecto a los azúcares presentes.

15. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la hidrogenación catalítica de las aguas madres de la xilosa es conducida a 60-100°C y 30 atmósferas, en presencia de níquel Raney como catalizador y MgCO<sub>3</sub> como tampón.

20. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las materias celulósicas residuales de la primera hidrólisis se someten a una segunda hidrólisis con agua que contiene el 1% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, siendo las otras condiciones idénticas a las de la primera hidrólisis y el líquido obtenido, referido a un contenido equivalente de 1,5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se emplea para la primera hidrólisis en una segunda carga de materias celulósicas.

25. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, en el que las materias celulósicas que provienen de la segunda hidrólisis se lavan durante unos 30 minutos con agua a 100°C, con una relación de hl de agua:kilogramos de materias celulósicas comprendida entre 125 y 150, y el líquido obtenido

30.

*rep*

llevado a una concentración de 1% en peso de  $H_2SO_4$ , se emplea para la segunda hidrólisis de segunda carga de materias celulósicas.

5. 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fase c), antes de la cristalización de la xilosa, se elimina la glucosa eventual presente por neutralización con  $Ca(OH)_2$  a pH de 5-6, adición de 1 gramo/litro de  $(NH_4)_2SO_4$ , enfriamiento a  $30^{\circ}C$  e insenación con levadura de cerveza.


10. 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que toda la xilosa obtenida en la fase c) se transforma en xilitol mediante hidrogenación catalítica en presencia de níquel Ransy, a  $60-100^{\circ}C$  y 30 atmósferas.

15. 15.- Procedimiento para obtener xilosa y xilitol de materias celulósicas de desecho.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de diecisiete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras,

Madrid, a 12 MAYO 1970

p.a. JAIME ISERN  
p.p.



Firmado: JOSE F. NIETO

mt. 