

400635



P.- 50.214

20 731/vi

Int. Cl. ² : C 13 K

400635

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SUOMEN SOKERI OSAKEYHTIÖ

entidad / ~~nacionalidad~~ finlandesa

con domicilio en Mannerheimintie 15, Helsinki, Finlandia.

por: "UN METODO PARA CRISTALIZAR FRUCTOSA"
(Clase Internacional C13k)

400635

10 MAR 1970



La cristalización de fructosa partiendo de soluciones acuosas presenta cierto número de dificultades técnicas debido a la elevada solubilidad de la fructosa en agua. Además, la cristalización convencional empleando técnicas de evaporación queda al margen de la cuestión como consecuencia de la pobre estabilidad térmica de la fructosa.

Ya que la necesidad de fructosa ha aumentado mucho en los últimos años, ésto implica un considerable progreso en este campo para poder preparar, mediante cristalización simple partiendo de soluciones acuosas, fructosa muy pura, de cristal grande y por consiguiente fácil de manejar mecánicamente, de forma económicamente ventajosa. Todas estas ventajas se obtienen siguiendo el procedimiento de la presente invención.

Según la presente invención, la fructosa se cristaliza partiendo de una solución acuosa añadiendo a la solución, como elementos cristalinos, una pequeña cantidad de cristales de fructosa de tamaño tan homogéneo como es posible y dejando que aumenten de tamaño estos cristales iniciadores de la cristalización o cristales de siembra. La formación de nuevos cristales se evita manteniendo adecuadamente corta la distancia existente entre los cristales de siembra y controlando con precisión la temperatura durante toda la cristalización. La distancia entre los cristales de siembra se determina mediante la proporción de volumen de cristales de siembra respecto al volumen total de la solución. El volumen de la solución se aumenta o bien continuamente o progresivamente mientras tiene lugar el proceso de cristalización,



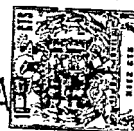
al objeto de mantener la distancia deseada entre los cristales de siembra.

La invención está relacionada con la cristalización de fructosa partiendo de soluciones acuosas al objeto
5 de obtener cristales cuyo tamaño promedio de cristal esté comprendido entre 200 y 600/um. En particular está relacionada con la cristalización de fructosa partiendo de una solución acuosa cuyo contenido en sustancia seca no es inferior a 90 por ciento en peso aproximadamente, y
10 donde la sustancia seca contiene no menos de 90 por ciento en peso de fructosa y el resto de glucosa. Las soluciones acuosas de fructosa cuyo contenido en sustancia seca está comprendido entre 90 y 94 por ciento en peso y donde la pureza de dicha fructosa se encuentra entre 90
15 y 99 por ciento en peso, se obtienen separando fructosa de glucosa por medio del método según la solicitud de patente pendiente de Asko J. Melaja, Serie Nº 59.987, presentada el 31 de Julio de 1970.

Hasta ahora la fructosa ha sido cristalizada
20 partiendo de metanol. Por otra parte, cuando se cristaliza fructosa partiendo de soluciones acuosas, las dificultades son grandes a causa de la elevada solubilidad de la fructosa y debido a su baja estabilidad térmica. La viscosidad de soluciones acuosas concentradas de fructosa es muy alta y la viscosidad no puede hacerse descen-
25 der elevando la temperatura ya que la fructosa es inestable a las elevadas temperaturas necesarias para reducir sustancialmente la viscosidad. Bajo estas circunstancias, resultan cristales muy pequeños cuya separación de la so-
30 lución no es económica. Además, la desecación de la masa

400635

10 MAY 1972



de cristales pequeños es difícil. Debido a todas las dificultades descritas, los expertos en este terreno han considerado la cristalización de la fructosa partiendo de soluciones acuosas como prácticamente imposible sobre una base comercialmente interesante.

Debido a la pobre estabilidad térmica de la fructosa, la cristalización convencional por medio de evaporación queda al margen de la cuestión, y la cristalización se lleva a cabo según la invención, haciendo descender la temperatura de la solución y, además, posiblemente mediante evaporación.

Un objeto de la presente invención es hacer cristalizar fructosa de una solución acuosa en forma de cristales grandes que pueden separarse fácilmente de la solución mediante centrifugación. Un objeto más de la invención es conseguir hacer cristalizar la fructosa en forma de cristales de dimensiones lo suficientemente grandes para que fluyan libremente, en cuyo caso su manipulación, como por ejemplo pesado y envasado, se simplifica. Otro objeto de la invención es cristalizar fructosa que tiene un tamaño de cristal sumamente homogéneo y, además, es muy pura.

La fructosa cristalizada de metanol hasta ahora ha sido empleada principalmente por la industria farmacéutica que se ha contentado con cristales muy pequeños de tamaños claramente inferiores a $0,15 \mu\text{m}$. La fructosa de cristal grande cristalizada según la invención es, en realidad, un producto nuevo. Dado que la necesidad de fructosa ha aumentado mucho en los últimos años, esto implica un progreso considerable en este terreno



para poder preparar, por medio de cristalización simple a partir de una solución acuosa, fructosa muy pura, de cristal grande, y por consiguiente fácil de manejar mecánicamente, de forma económicamente ventajosa.

5 Comparada con la cristalización a partir de metanol, una ventaja adicional es que el producto obtenido está completamente exento de metanol, que es una sustancia venenosa.

10 Los objetos anteriores de esta invención se consiguen según la invención proporcionando en primer lugar una solución acuosa de fructosa cuyo contenido en sustancia seca no es inferior al 90 por ciento en peso aproximadamente, y donde la sustancia seca contiene de 90 a 99 por ciento aproximadamente de fructosa. La temperatura de la solución de fructosa en esta etapa inicial es aquella en la que la solución está saturada con respecto a la fructosa, por ejemplo de 58° a 65°C aproximadamente. La fructosa se cristaliza después de la solución acuosa añadiendo a la solución, como elementos cristalinos, una pequeña cantidad de cristales de fructosa, de tamaño tan homogéneo como sea posible, y dejando que crezcan de tamaño estos cristales de siembra mientras se evita, a la vez, la formación de nuevos cristales. Esto se consigue manteniendo adecuadamente cortas las distancias entre los cristales de siembra y controlando con precisión la temperatura durante toda la cristalización para mantener un grado óptimo de sobresaturación con respecto a la fructosa, comprendido entre 1,1 y 1,2. Se ha comprobado que a medida que la distancia promedio entre los cristales aumenta, el riesgo de formación de nuevos cristales aumenta también. De manera semejante, a medida

15

20

25

30

400635

20 MAR 1972



que el grado de sobresaturación aumenta por encima del intervalo óptimo, aumenta el riesgo de formación de nuevos cristales.

5 Además es esencialmente característico del método según la invención que se aumenta el volumen de solución, bien continuamente o progresivamente, mientras tiene lugar la cristalización. Cuando la cristalización se lleva a cabo como varias etapas, es decir, como dos o más etapas sucesivas, la velocidad de formación de
10 cristales pequeños disminuye sustancialmente.

15 Cuando la cristalización se lleva a cabo como dos o más etapas, cada etapa puede llevarse a cabo en un cristizador separado, en cuyo caso el volumen del cristizador aumenta de etapa a etapa debido al aumento de volumen de la solución. Alternativamente, una cristalización en varias etapas puede llevarse a cabo en el mismo cristizador cuyo volumen es igual al volumen de solución de la última etapa.

20 La adición de 2-4% a la masa de azúcar de un disolvente orgánico de peso molecular bajo, tal como metanol, etanol o isopropanol, hace disminuir la viscosidad de la solución así como la solubilidad de la fructosa. Así pues la cristalización y la centrifugación de los cristales de fructosa puede mejorarse.

25 Una descripción detallada de la invención se proporciona más adelante. Se describe una cristalización de dos etapas que se lleva a cabo en dos cristizadores separados. La operación es la cristalización de fructosa de una solución acuosa cuyo contenido en sustancia seca
30 es de 90 a 94 por ciento aproximadamente y la pureza res-



pecto a la fructosa de 90 a 99 por ciento aproximadamente,
 y en donde la impureza es glucosa. Como resultado se ob-
 tienen cristales cuyo tamaño, determinado mediante el En-
 sayo de Tamizado descrito más adelante, está comprendido
 5 entre 300 y 500 μm y la cantidad de cristal es de 45 a
 55 por ciento en peso de la cantidad de sustancia seca.
 La pureza del producto terminado es superior al 99,5 por
 ciento respecto a la fructosa.

Etapas 1:

10 (a) El cristalizador nº 1 está lleno con la
 solución acuosa de fructosa descrita en el párrafo ante-
 rior, cuya temperatura se controla a un nivel tal que la
 solución está saturada respecto a la fructosa ($t = 58$ a
 65°C).

15 (b) Se añade a la solución, como elementos cris-
 talinos, una pequeña cantidad de cristales de fructosa
 de máxima uniformidad de tamaño, o bien cristales de 5 a
 10 μm suspendidos en isopropanol o cristales mayores, por
 ejemplo, de 80 a 100 μm , como producto seco. La cantidad
 20 de cristales de siembra (m_s) depende del tamaño de los
 cristales de siembra (d_s), de la cantidad de los cristales
 terminados (M), y del tamaño de cristal deseado (D) según
 la ecuación siguiente:

25
$$m_s \left[T_m \right] = \left(\frac{d_s}{D} \right)^3 M \left[T_m \right]$$

(c) La sobresaturación de la solución respecto
 a la fructosa se aumenta haciendo disminuir la temperatura,
 y por medio de una regulación programada de la temperatura,
 30 se produce la velocidad máxima de cristalización sin que



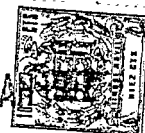
se formen elementos cristalinos nuevos perjudiciales.

El programa de temperatura depende de la pureza y contenido en sustancia seca de la solución empleada para la cristalización, y estos programas se recopilan sobre una base experimental, para diferentes casos. Mediante muestras tomadas a intervalos especificados, con lo que también se determina la sobresaturación de las aguas madres, se comprueba la exactitud del programa y, si es necesario, éste puede cambiarse durante la cristalización. La sobresaturación óptima respecto a la fructosa se ha descubierto que está comprendida entre 1,1 y 1,2 aproximadamente. Los programas de enfriamiento se calculan, preferiblemente, para mantener la sobresaturación dentro de este intervalo durante la cristalización.

(d) La cristalización dura 75 a 150 horas, después de lo cual la temperatura de la masa está comprendida entre 25 y 35°C, dependiendo también esto del tipo de solución empleada. Al término de la etapa de cristalización la cantidad de cristales es, aproximadamente, el 50 por ciento del peso del contenido en sustancia seca de la masa.

Etapa 2:

El cristalizador nº II se llena simultáneamente con la masa obtenida en la etapa anterior y con una solución de nueva aportación cuya temperatura ha sido regulada antes de la alimentación a un grado tal que junto con la masa forma una mezcla en la que las aguas madres están saturadas o ligeramente por debajo de la saturación con



respecto a la fructosa. Después del llenado, se lleva a cabo un ajuste fino de la temperatura.

5 Se llevan a cabo las mismas operaciones que las operaciones (c) y (d) de la etapa 1. Al término del proceso, los cristales de fructosa se separan del líquido mediante centrifugación. Las centrífugas más adecuadas son las del tipo empleado para la recuperación de azúcar. Debido a la elevada viscosidad de la masa, es necesaria una fuerza centrífuga grande. Un aparato preferido tiene un diámetro del tambor de 1,05 m a 1,20 m y una velocidad de rotación de 1.400 a 1.800 rpm. En una operación típica, una centrífuga de 1,05 m se llena con 120 a 250 kg de la masa de cristales de fructosa. Los cristales se lavan con agua (1-2 litros por tanda). Cuando los 10 cristales de fructosa salen de la centrífuga, su contenido residual en agua es de 1,5% aproximadamente. El tiempo de centrifugación para cada tanda, incluyendo llenado, centrifugación y descarga, es de 10 a 14 minutos. La capacidad de una centrífuga de este tipo (1,05 m de diámetro, altura del cestillo 600 mm) es de 250 a 500 kg/h. 15 20

Como cristalizadores I y II se emplean depósitos cilíndricos horizontales cuyo diámetro es de 2 a 2,7 m. Exteriormente están bien aislados con objeto de evitar pérdidas de calor. Estos cristalizadores están provistos de un eje pasante sobre el que están montadas tuberías helicoidales de refrigeración. La velocidad de rotación del eje es de 0,75 a 1,5 rpm. La zona de refrigeración de $2,5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ aproximadamente. El volumen (longitud) 25 30 de los cristalizadores aumenta de etapa a etapa dependien-

400635

CO MARIS 2



do del tamaño final de los cristales de la etapa, como sigue:

5

$$\frac{V_{II}}{V_I} = \left(\frac{d_{II}}{d_I} \right)^3$$

10

15

en donde V_I es el volumen del cristalizador I y V_{II} es el volumen del cristalizador II, y d_I y d_{II} el tamaño final de los cristales en las etapas 1 y 2, respectivamente. Esta disposición proporciona un control indirecto de la temperatura; la temperatura del agua que circula por las tuberías de refrigeración se controla, y debido a la gran zona de refrigeración, se obtiene una pequeña diferencia de temperatura entre la masa y el agua de refrigeración (2 a 7°C). Si se desea puede utilizarse un control directo de la temperatura.

20

La cristalización puede favorecerse también evaporando agua de la masa, por ejemplo, insuflando aire seco caliente sobre su superficie.

En la tabla siguiente se indican los valores para una cristalización eficaz.

Tabla 1

25

	<u>Etapa 1</u>	<u>Etapa 2</u>
Volumen del cristalizador	10 m ³	30 m ³
Cantidad total de fructosa	13 Tm	40 Tm
Tiempo de cristalización	150 h.	110 h.
Tamaño de los cristales	290 μm	500 μm
Cantidad de cristales	6,3 Tm	19 Tm
Rendimiento de la centrifugación		16 a 18 Tm

30

En lugar de dos cristalizadores separados, I



y II, es posible emplear un sólo cristalizador. La cristalización puede llevarse a cabo también en más de dos etapas, por ejemplo, en tres o cuatro etapas e incluso más etapas, con lo que puede emplearse un cierto número de dispositivos de cristalización que corresponden al número de etapas o sólo un dispositivo de cristalización. También es posible, como alternativa, emplear una combinación de las dos alternativas presentadas anteriormente, por ejemplo, un método de tres etapas, con lo que las etapas 1 y 2 se llevan a cabo en el mismo dispositivo de cristalización y la etapa 3 en un dispositivo de cristalización separado. Cuando se utiliza un cristalizador para varias etapas su volumen debe corresponder al volumen de solución de la última etapa que ha de llevarse a cabo en él. En tales casos el cristalizador puede estar provisto, por ejemplo, de un eje vertical sobre el que se montan las tuberías helicoidales de refrigeración.

El dibujo que se acompaña proporciona una descripción gráfica de una cristalización de dos etapas en dos cristalizadores. La representación gráfica ha sido obtenida de una cristalización a escala industrial de fructosa a partir de una solución que contiene 87,5 por ciento de fructosa, 4,5 por ciento de glucosa y 8 por ciento de agua. En el dibujo:

La Figura 1 presenta la cantidad total de fructosa y la cantidad de fructosa cristalizada en toneladas en el sistema en función del tiempo, siendo 180 horas el tiempo total transcurrido,

La Figura 2 presenta la temperatura de la solución de fructosa en $^{\circ}\text{C}$ en función del tiempo.

400635

10 MAR 1972



La Figura 3 presenta la cantidad cristalizada de fructosa en el sistema en tanto por ciento, en función del tiempo.

5 La Figura 4 presenta el tamaño de los cristales de la fructosa en el sistema en μm , en función del tiempo.

Las Figuras 5A a 5H proporcionan una descripción gráfica de las condiciones empleadas durante una realización preferida del procedimiento de la presente invención, y

10 la Figura 6 es un cristalizador continuo.

La representación gráfica ha sido dividida en cinco secciones: llenado del cristalizador I; cristalización en el cristalizador I (denominada cristalización previa); llenado del cristalizador II; cristalización en el cristalizador II; y centrifugación. En la Figura I la 15 curva A presenta la cantidad total de fructosa en el sistema y la curva B la cantidad de fructosa cristalizada. El momento 0 marcado en las figuras es el momento en que la solución comienza a ser alimentada al cristalizador I.

20 La quinta sección de la representación gráfica en las Figuras 1 a 4 está relacionada con la centrifugación de la solución que contiene los cristales. Como se ha indicado anteriormente, el tiempo de centrifugación para una carga de una centrífuga típica requiere de 10 a 25 14 minutos para un ciclo completo de llenado, centrifugación y descarga. En el procedimiento ilustrado por los dibujos, se utilizaron continuamente dos centrífugas cada una de las cuales tenía una capacidad de 250 a 500 kg/h, hasta que los cristales procedentes de la tanda completa 30 fueron separados. La cantidad total de cristales fué de



19 toneladas. Es por esta razón por lo que cada uno de los dibujos muestra un período de tiempo de 20 horas aproximadamente para la operación de centrifugación. Con respecto a las Figuras 3 y 4 las curvas muestran una ligera reducción en la cantidad de cristales de fructosa y en el tamaño de los cristales, que tiene lugar al iniciarse la centrifugación, y ésto es un reflejo de pérdidas que tienen lugar durante la etapa de centrifugación, y en particular durante el lavado de los cristales para separar la solución que se adhiere a ellos.

En relación con la transición de la etapa 1 (cristalizador I) a la etapa 2 (cristalizador II), en cuyo momento se añade solución de nueva aportación de la misma naturaleza que la solución de partida, una pequeña parte de los cristales de fructosa se disuelven (Fig. 1), se eleva la temperatura (Fig. 2), la cantidad de cristales calculada como tanto por ciento de la masa total disminuye sustancialmente (Fig. 3) y el tamaño promedio del cristal se hace ligeramente más pequeño (Fig. 4).

El método anteriormente descrito, en el que la adición de la solución de nueva aportación tuvo lugar en la transición desde la etapa 1 a la etapa 2, puede modificarse de manera que se añade continuamente solución de nueva aportación durante la etapa 1 hasta su final, en cuyo caso no tiene lugar otra adición en la transición a la etapa 2. Este método se lleva a cabo en dos etapas pero en un cristalizador, como sigue:

Etapa 1:

400635 10 MAR 1972



Se introduce en el cristalizador una solución que contiene 87,5 por ciento de fructosa, 4,5 por ciento de glucosa y 8 por ciento de agua, y cuya temperatura es tan elevada (65°C) que está por debajo de la saturación respecto a la fructosa. La cantidad de la solución es tal que, junto con los cristales de fructosa a añadir como elementos cristalinos, constituye una masa en la que aproximadamente el 15 por ciento en peso del contenido en sustancia seca está en forma de cristales. La solución se enfría por debajo del punto de saturación y se añade la cantidad necesaria de elementos cristalinos, cuyo tamaño de cristal es de unos 100 μ m. Por ejemplo, si la cantidad de la solución es de 900 kg, en los que hay 830 kg de sustancia seca, se añaden 150 kg de elementos cristalinos de tamaño de 100 μ m. Se hace descender la temperatura a un valor tal (50 a 55°C) que se alcanzan circunstancias óptimas, incluyendo el grado óptimo de sobresaturación dentro del intervalo de 1,1 a 1,2, para el crecimiento de los cristales y la temperatura se mantiene constante. Ya que debido a la cristalización la fructosa está todo el tiempo dejando la solución, debe añadirse constantemente a la masa más solución con objeto de que las circunstancias permanezcan sin cambiar. El grado de sobresaturación debe permanecer dentro del intervalo óptimo. Cuando los cristales crecen, la zona de cristales crece también y asimismo la cantidad de fructosa que cristaliza por unidad de tiempo. Esto ocurre porque la velocidad de adición de la solución se acelera continuamente según un programa que ha sido establecido por anticipado. Cuando el cristalizador llega a estar lleno se para la adición de solución.

Etapa 2:

5 Esta etapa es una cristalización por refrigeración del mismo tipo que la descrita en la etapa (c) del método anterior descrito primeramente. Aquí se enfría la masa desde 50 a 55°C hasta que ha sido alcanzada la temperatura en que la cantidad de cristales es de 50 por ciento aproximadamente del peso de la cantidad total de sustancia seca de la masa.

10 La referencia a la Figura 5 puede servir para explicar con mayor detalle las consideraciones descritas en las etapas 1 y 2 anteriores. Los cambios en el peso de la masa en términos de toneladas de sustancia seca, temperatura, la proporción de cristales respecto a la masa total, el tamaño de los cristales, la velocidad de cristalización, la pureza de las aguas madres, el grado de sobresaturación y el contenido en sustancia seca de las aguas madres, se describen, cada uno, en términos de curvas que siguen el procedimiento completo. Se apreciará que el cristalizador queda completamente lleno a la conclusión de la etapa 1 y que se mantienen las condiciones óptimas de cristalización durante la etapa 2 mediante una reducción en la temperatura de la masa para mantener la sobresaturación con respecto a la fructosa dentro del intervalo de 1,1 a 1,2.

25 El dispositivo de cristalización es un depósito del mismo tipo que se ha descrito con respecto al primer método. Para añadir la solución se emplea una bomba de caudal ajustable, a la que ha sido acoplado un mecanismo de programación para producir una adición de solución a una velocidad que se varía según el programa deseado.

400635

La tabla siguiente da valores de una cristalización llevada a cabo.



Tabla 2

5	Volumen del cristalizador	30 m ³
	Masa 29 m ³ = 42,9 Tm =	39,5 Tm de sustancia seca
	Tamaño de los cristales obtenidos	100 μ m a 500 μ m
	Tiempo	200 horas
10	Cantidad de cristales recogida	19 Tm = 48% en peso de la fructosa contenida en la solución primitiva.

15 Como cristales de siembra en la cristalización según la invención puede utilizarse una masa de cristales tomada de una etapa a propósito de una cristalización previa. Como cristales de siembra puede utilizarse, por ejemplo, la masa de cristales que queda después de la centrifugación en el método de esta invención.

20 Tm en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, significa toneladas métricas.

25 Cuando se establece el tamaño de los cristales de fructosa en la parte anterior de esta Memoria Descriptiva o en las reivindicaciones que se acompañan, el tamaño de los cristales se determinó partiendo de muestras secas y del producto final por medio de los Ensayos de Tamizado (Molido) que han sido adoptados provisionalmente por la Comisión Internacional para Métodos Uniformes de Análisis de Azúcar como método normal para determinar el tamaño de cristales de azúcar. Este método se describe en las

30 Páginas 94, 95 y 96 de De Whalley (Ed) ICUMSA Methods of



Sugar Analysis, Elsevier, Nueva York, 1.964.

Durante los procedimientos de cristalización el tamaño de los cristales en el jarabe se determinó mediante examen microscópico.

5 El término "sobresaturación" como se emplea en la presente Memoria y en las reivindicaciones que se acompañan, se define mediante la fórmula de Claasen y Holven (Honig P.: Principles of sugar technology, Vol. II, Elsevier, Nueva York 1.959, pág. 232) como el "coeficiente de sobresaturación" que se expresa por la fórmula :

$$\text{sobresaturación} = \left(\frac{S/W}{S_1/W_1} \right)^{P,T}$$

S/W = proporción azúcar/agua para una solución de pureza P y temperatura T.

15 S_1/W_1 = proporción azúcar/agua para una solución saturada de pureza P y temperatura T.

(Azúcar = fructosa)

20 La cristalización continua puede llevarse a cabo en un cristalizador que es similar al utilizado en la cristalización por tandas. Sin embargo se prefiere, en el proceso de cristalización continuo, dividir el cristalizador en secciones por medio de paredes y proveer cada sección de un dispositivo separado para el control de temperatura y para la adición de la solución de fructosa. En las paredes

25 divisorias hay orificios a través de los cuales la masa circula continuamente de una sección a otra. Cada sección puede ser también un aparato separado en cuyo caso la masa circula de un cristalizador a otro. Los cristalizadores pueden ser del mismo tamaño o de tamaños diferentes.

30 En la Figura 6 se muestra un cristalizador con-



tínuo típico, y funciona como sigue:

5 Procedente de un depósito de alimentación, que
está equipado con un agitador, se añade una masa de cris-
tales de siembra suspendidos en solución saturada de fruc-
tosa, continuamente o en porciones, a la primera sección
del cristalizador. Simultáneamente se añade de forma con-
tínua solución de fructosa, cuya temperatura respecto a
la fructosa es tan elevada que está saturada o ligeramente
por debajo de la saturación, a una velocidad controlada,
10 a la primera sección del cristalizador. En esta sección la
masa se enfría hasta una determinada temperatura para que
los cristales crezcan a velocidad máxima sin formación no-
table de nuevos cristales.

15 A la masa, que ha fluido a la segunda sección,
se añade solución similar de fructosa a una velocidad con-
trolada y se hace descender de nuevo la temperatura de la
misma forma que en la primera sección. No se añaden cris-
tales de siembra ni en esta sección ni en las secciones
siguientes.

20 El número de las secciones sucesivas puede variar
y las características operacionales de cada sección depen-
den del número y tamaño de las secciones. Las cifras carac-
terísticas que siguen la operación de un cristalizador con-
tínuo, dividido en 5 secciones, cuya tardanza en cada eta-
25 pa es similar, 40-45 horas, se indican en la Tabla 3 que
figura a continuación. La capacidad de este cristalizador
es de unos 75 kg/h de cristales de fructosa.

400635

Tabla 2

Cristalizador Continuo

Etapas	I	II	III	IV	V
Volumen	m ³ 0,3	0,75	1,5	2,8	5,0
Cristales de siembra (100 µm)	0,9	-	-	-	-
Solución de fructosa (92% de sustancia seca)	l/h 6	10	18	29	50
Crecimiento de los cristales	µm 100 → 180	180 → 240	240 → 320	320 → 380	380 → 440
Cambio de temperatura	°C 50 → 45	45 → 40	40 → 35	35 → 30	30 → 25
Superficie de enfriamiento	m ² 1,3	2,0	3,0	5,5	11



10

400635

400635

Tabla 3

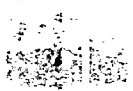
Cristalizador Continuo

Etapa		I	II	III	IV
Volumen	m ³	0,3	0,75	1,5	2,8
Cristales de siembra	(100 μ m) kg/h	0,9	-	-	-
Solución de fructosa (92% de sustancia seca)	l/h	6	10	18	29
Crecimiento de los cristales	μ m	100 \rightarrow 180	180 \rightarrow 240	240 \rightarrow 320	320 \rightarrow 380
Cambio de temperatura	$^{\circ}$ C	50 \rightarrow 45	45 \rightarrow 40	40 \rightarrow 35	35 \rightarrow 30
Superficie de enfriamiento	m ²	1,3	2,0	3,0	5,5

400635



	IV	V
	2,8	5,0
	-	-
	29	50
0	320→380	380→440
5	35→30	30→25
	5,5	11



400635 10 MAR 1972



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Finlandia el día 11 de Marzo de 1.971 bajo el número 708/71, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

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:

1.- Un método para cristalizar fructosa partiendo de una solución acuosa de la misma, que comprende las etapas de (a) proporcionar una solución acuosa de fructosa que contiene al menos 90 por ciento aproximadamente de sustancia seca, siendo el contenido en fructosa de la sustancia seca al menos 90 por ciento en peso aproximadamente, (b) llevar la solución acuosa de fructosa a una temperatura en la que está saturada con respecto a la fructosa, (c) añadir a la solución cristales de siembra de fructosa, (d) hacer descender la temperatura de la masa que resulta a una velocidad controlada para hacer que la masa se sobresature con respecto a la fructosa y originar un aumento en el tamaño del cristal de los cristales de siembra sin formación sustancial de nuevos cristales de fructosa, y (e) separar los cristales de fructosa de la masa cuando el tamaño del cristal está comprendido entre 200 y 500 μm aproximadamente.

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que la masa en la etapa (d) se mantiene en una sobresaturación comprendida entre 1,1 y 1,2 con respecto a la fructosa.

3.- Un método según la reivindicación 1, en el que, después de la formación de una cantidad sustancial de



5 cristales en la etapa de cristalización (d), se añade una
cantidad adicional de la solución acuosa de fructosa de
la etapa (a), controlándose la temperatura y cantidad de
solución añadida para proporcionar una solución que está
en el punto de saturación para la fructosa, se lleva a
cabo una segunda etapa de cristalización haciendo descen-
der de nuevo la temperatura de la masa a una velocidad
controlada para aumentar el tamaño de los cristales de
fructosa existentes en ella sin formación sustancial de
10 nuevos cristales de fructosa, y se separan los cristales
de fructosa de la masa cuando el tamaño del cristal está
comprendido entre unos 200 y 500 μm .

15 4.- Un método según la reivindicación 3, en el
que en la etapa (d) y en la segunda cristalización siguien-
te, la masa se mantiene en una sobresaturación de 1,1 a
1,2 con respecto a la fructosa.

20 5.- Un método según la reivindicación 3, carac-
terizado porque la cristalización se lleva a cabo en no
menos de dos etapas, donde se utiliza para cada etapa un
dispositivo separado de cristalización y donde el volumen
de la masa se hace aumentar de etapa a etapa.

25 6.- Un método según la reivindicación 3, en don-
de se alcanza una cantidad de cristales de 45 a 55 por
ciento en peso de la cantidad de sustancia seca de la solu-
ción en la etapa (d) antes de añadir una cantidad de solu-
ción de nueva aportación cuya temperatura es tal que junto
con la masa forma una mezcla en la que la masa está apro-
ximadamente en el punto de saturación respecto a la fructo-
sa.

30 7.- Un método según la reivindicación 1, caracte-

2-5-72

400635



rizado porque la temperatura de la masa se controla en la etapa (d) en un cristalizador para proporcionar condiciones óptimas para el crecimiento de los cristales de siembra primitivos sin formación sustancial de nuevos cristales, y, mientras se mantiene esta temperatura constante, se añade a la masa solución de nueva aportación a la misma temperatura o por encima de la temperatura de la masa en un grado de aceleración controlado correspondiente a la velocidad de cristalización, hasta que el cristalizador está lleno, manteniéndose la sobresaturación de la masa con respecto a la fructosa dentro del intervalo de 1,1 a 1,2.

8.- El método de la reivindicación 7, en donde, después de la etapa de adición de la solución de fructosa, se hace descender la temperatura de la masa a una velocidad controlada para mantener la sobresaturación con respecto a la fructosa dentro del intervalo de 1,1 a 1,2.

9.- Un método según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque se emplea como cristales de siembra una masa de cristales que ha sido tomada de una etapa de una cristalización previa.

10.- Un método según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque durante la cristalización se insufla aire caliente seco sobre la superficie de la masa para evaporar agua de la misma.

11.- Un método según la reivindicación 1, en el que el método se lleva a cabo de forma continua.

12.- Un método según las reivindicaciones 1 y 3, en el que la solución acuosa de fructosa contiene de 2 a 4% en peso aproximadamente de los sólidos de azúcar, de un

2-3-72

400635



disolvente orgánico de peso molecular bajo seleccionado del grupo que consta de metanol, etanol, e isopropanol, con lo que se aumenta la velocidad de cristalización de la fructosa.

5

13.- Un método para cristalizar fructosa.

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.

10


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

10 MAR 1972

Madrid,

P.A.

Alberio de Eizola
Por Poder


2-3-72 G.M.

400635



23 MAR 1972

LEYENDA DE LOS DIBUJOS

Figura 1.-

En el eje de ordenadas se representa la cantidad de fructosa en toneladas y en el eje de abscisas el tiempo en horas.

I.- Llenado

I'.- Cristalización previa

II.- Llenado

II'.- Cristalización

III.- Centrifugación

A.- Cantidad total

B.- Cantidad de cristales

Figuras 2 a 4

En todas estas figuras en el eje de abscisas se representa el tiempo en horas y en los ejes de ordenadas se representan: la temperatura en $^{\circ}\text{C}$, la cantidad de fructosa cristalizada en tanto por ciento de la cantidad total, y el tamaño promedio de cristales en μm . respectivamente.

Figuras 5 A a 5 H

En estas figuras la parte de la izquierda representa la Etapa 1 y la parte de la derecha la Etapa 2. La zona rayada de la figura 5 A representa el contenido de cristales. En los ejes de abscisas de todas estas figuras se representa el tiempo en horas. Las magnitudes representadas en los ejes de ordenadas son las siguientes:

Figura 5 A.- Peso de la masa. Toneladas de sustancia seca.

Figura 5 B.- Temperatura en $^{\circ}\text{C}$

Figura 5 C.- Relación cristal/masa en %

Figura 5 D.- Tamaño de los cristales en μm .

400635 23



Figura 5 E.- Velocidad de cristalización $\mu\text{m.}/\text{h}$

Figura 5 F.- Pureza de las aguas madres en %

Figura 5 G.- Sobresaturación

Figura 5 H.- Sustancia seca en las aguas madres en %

Figura 6.-

- 1.- Cristales de siembra en la solución saturada de fructosa
- 2.- Control y registro de la temperatura
- 3.- Agua de refrigeración
- 4.- Control del caudal
- 5.- Solución de fructosa

400635

23 MAR 1959

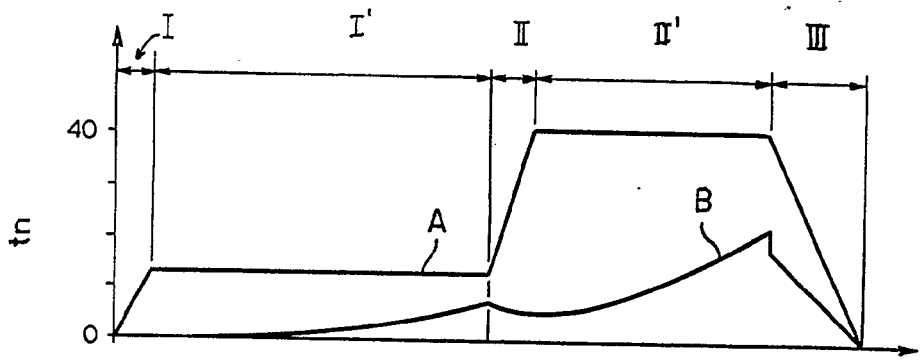


FIG. 1

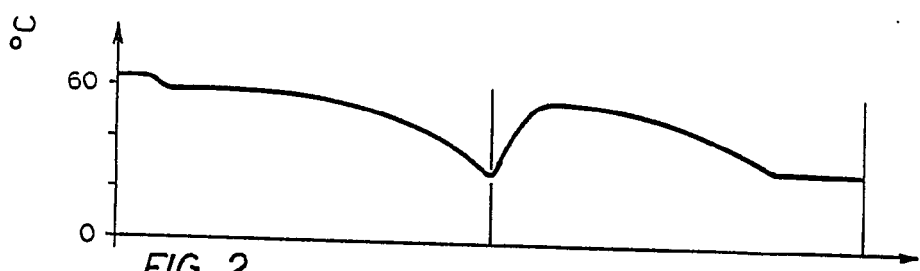


FIG. 2

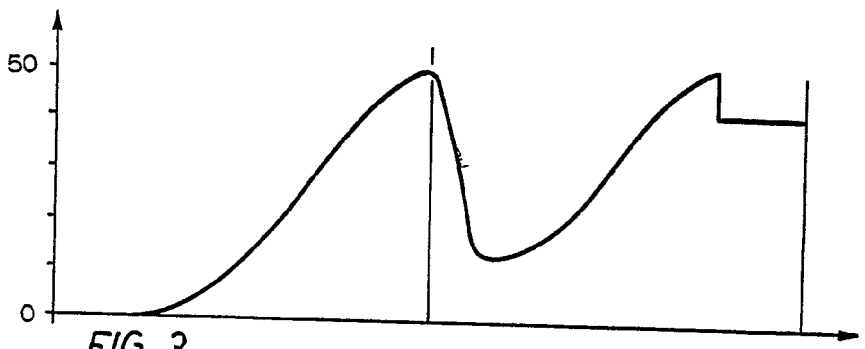


FIG. 3

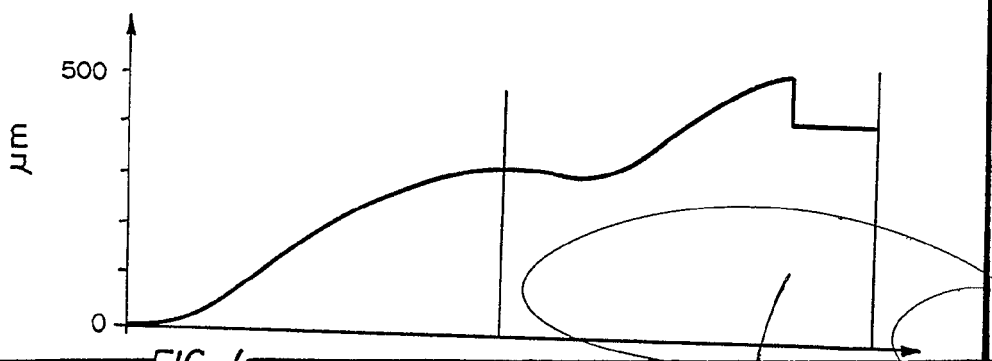


FIG. 4

Alberto de Izaburu
Per Poter

400635 23 MA

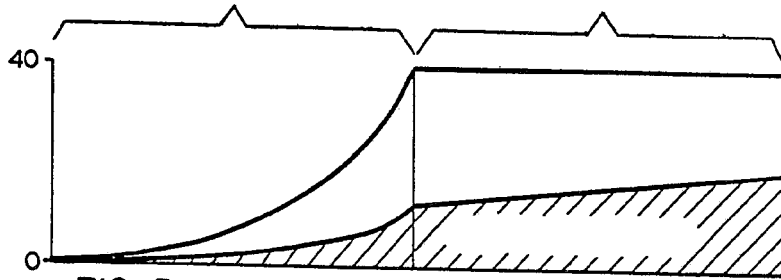


FIG. 5A

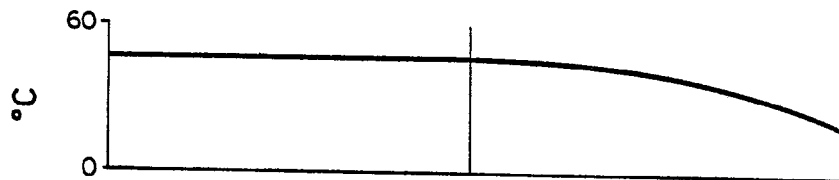


FIG. 5B

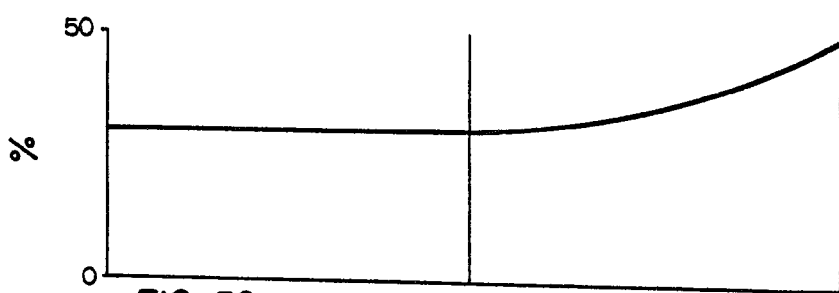


FIG. 5C

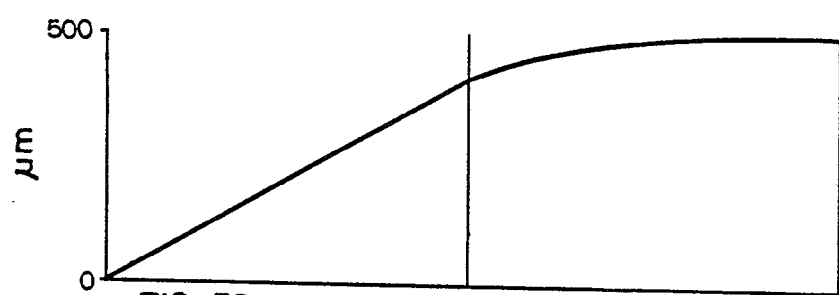


FIG. 5D

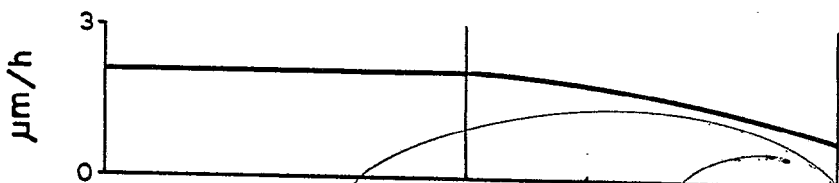


FIG. 5E

Alberto de Quevedo
Por Poder.

400635 23 MAR 1950

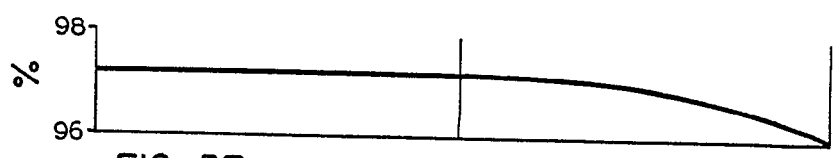


FIG. 5F

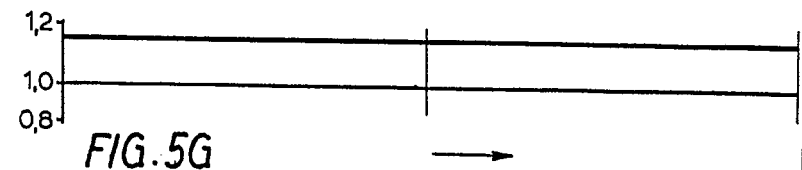


FIG. 5G

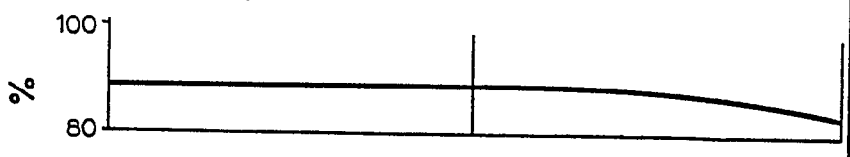


FIG. 5H

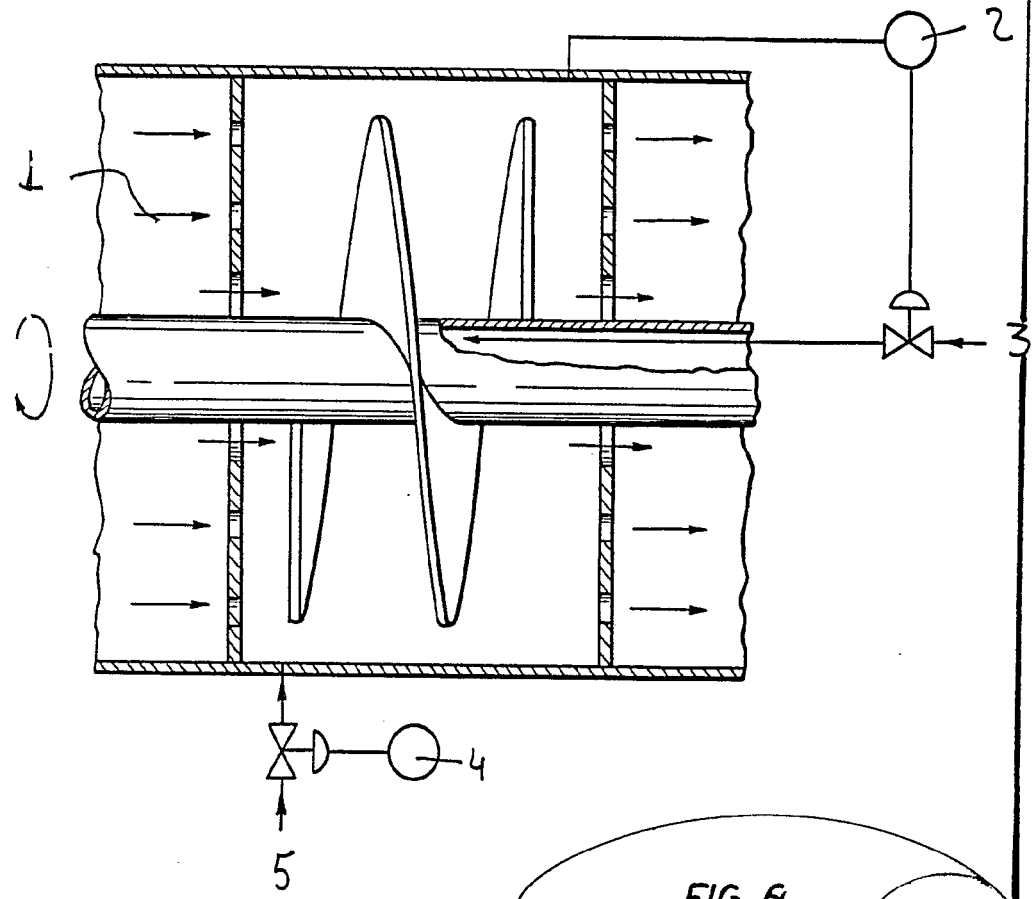


FIG. 6

Asento de
Per. Forster