

A1 433589 770216 C13K 11/00

P.- 59.291

26 04b/ri

433589

-5 FEB. 1975

MEMORIA DESCRIPTIVA Int. Cl. C13K 3/00

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de SUOLEN SOKERI OSAKEYHTIO

entidad finlandesa

establecida en Mannerheimintie 15, 00250 Helsinki 25,
Finlandia.

por: "UN METODO PARA CRISTALIZAR FRUCTOSA EN UNA SOLUCION
ACUOSA DE LA MISMA QUE CONTIENE GLUCOSA COMO IMPURE
ZA" (Clase Internacional C13k)

La cristalización de fructosa desde agua presenta un cierto número de dificultades técnicas, debido a la gran solubilidad de la fructosa en agua. Además, no hay que pensar en la cristalización usual usando técnicas de evaporación, debido a la poca estabilidad térmica de la fructosa.

Dado que la necesidad de fructosa ha ido cada vez más en aumento en los años recientes, implica un considerable progreso en este campo el poder preparar mediante cristalización simple, a partir de una solución acuosa, fructosa muy pura, de cristales grandes, y en consecuencia fácil de manipular mecánicamente, de manera ventajosa económicamente. Todas esas ventajas se obtienen siguiendo el procedimiento de la presente invención.

Según la presente invención, la fructosa se cristaliza de la solución acuosa añadiendo a la solución, como elementos cristalinos, una pequeña cantidad de cristales de fructosa de tamaño lo más homogéneo posible, y dejando que crezca el tamaño de esos cristales de siembra. Se impide la formación de nuevos cristales manteniendo la distancia entre cristales de siembra adecuadamente corta, y controlando con exactitud la temperatura durante la totalidad de la cristalización. La distancia entre cristales de siembra está determinada por la proporción entre el volumen de cristales de siembra y el volumen total de

la solución. El volumen de la solución se aumenta continua o discontinuamente mientras transcurre el procedimiento de cristalización, para mantener la distancia deseada entre los cristales de siembra.

5 La invención se refiere a la cristalización de fructosa a partir de solución acuosa, para obtener cristales cuyo tamaño medio de cristal es 200 a 600 μ m. En particular, se refiere a la cristalización de fructosa a partir de una solución acuosa cuyo contenido de

10 sustancia seca no es menor que aproximadamente 90 por ciento en peso, con lo que 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 de sustancia seca está comprendido entre 90

15 y 94 por ciento en peso, y donde la pureza de dicha fructosa está comprendida entre 90 y 99 por ciento en peso, se obtienen separando fructosa de glucosa mediante el método según la patente de los Estados Unidos número 3.692.562, de Asko J. Melaja.

20 Hasta ahora la fructosa se ha cristalizado de metanol. Por otra parte, cuando la fructosa se cristaliza de agua, las dificultades son grandes debido a la gran solubilidad de la fructosa, y debido a su poca estabilidad térmica. La viscosidad de las soluciones acuosas concentradas de fructosa es muy grande, y la viscosidad no

25

se puede disminuir elevando la temperatura, ya que la fructosa es inestable a la temperatura elevada necesaria para reducir sustancialmente la viscosidad. Bajo estas circunstancias resultan cristales muy pequeños, cuya separación de la solución es antieconómica. Además, el secado de la masa de pequeños cristales es difícil. Debido a todas las dificultades antes descritas, los expertos en este campo han considerado prácticamente imposible la cristalización de fructosa a partir de solución acuosa, en base comercialmente atractiva.

Debido a la mala estabilidad térmica de la fructosa, no hay que pensar en la cristalización usual mediante evaporación, y la cristalización se efectúa según la invención reduciendo la temperatura de la solución, y además, posiblemente, mediante evaporación.

Un objeto de la presente invención es hacer que la fructosa se separe por cristalización de una solución acuosa, en forma de cristales grandes que se pueden separar fácilmente de la solución mediante centrifugación. Otro objeto de la invención es conseguir cristalizar fructosa en forma de cristales de dimensiones suficientemente grandes para que fluyan libremente, en cuyo caso su manipulación, tal como pesada y embalaje, se simplifica. Otro objeto de la invención es cristalizar fructosa que tiene un tamaño de cristales muy homogéneo,

y además es muy pura.

La fructosa cristalizada a partir de metanol se ha usado hasta ahora principalmente en la industria farmacéutica, que se ha contentado con cristales muy pequeños, de tamaños claramente por debajo de 0,15 μ m . De hecho, la fructosa de cristal grande, cristalizada según la invención, es un producto nuevo. Dado que la necesidad de fructosa ha ido extensamente en aumento en los años recientes, implica un considerable progreso en este campo el ser capaces de preparar, mediante simple cristalización de una solución acuosa, fructosa muy pura, de cristal grande, y en consecuencia fácil de manipular mecánicamente, de manera económicamente ventajosa.

En comparación 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.

Los anteriores objetos de la invención se consiguen, según la invención, proporcionando primero una solución acuosa de fructosa cuyo contenido de sustancia seca no sea menor que aproximadamente 90 por ciento en peso, y donde la sustancia seca contenga de aproximadamente 90 por ciento a aproximadamente 99 por ciento de fructosa. La temperatura de la solución de fructosa, en esta etapa inicial, es aquella a la que la solución esté satu-

rada con respecto a la fructosa, por ejemplo aproximadamente 58 a 65°C. Luego se separa la fructosa de la solución acuosa por cristalización, añadiendo a la solución, como elementos cristalinos, una pequeña cantidad de cristales de fructosa, de tamaño lo más homogéneo posible, y dejando que esos cristales de siembra crezcan en tamaño, mientras se impide al mismo tiempo la formación de nuevos cristales. Esto se consigue manteniendo adecuadamente cortas las distancias de los cristales de siembra entre sí, y controlando con exactitud la temperatura durante la totalidad de la cristalización, para mantener un grado óptimo de sobresaturación respecto a la fructosa, comprendido entre 1,1 y 1,2. Se ha determinado que a medida que aumenta la distancia media entre los cristales aumenta también el riesgo de formación de nuevos cristales. Análogamente, a medida que aumenta el grado de sobresaturación por encima del intervalo óptimo, aumenta el riesgo de formación de nuevos cristales.

También es esencialmente característico del método según la invención el que el volumen de la solución se aumente, ya sea continua o discontinuamente, mientras transcurre la cristalización. Cuando la cristalización se efectúa como varias etapas, es decir, como dos o más etapas subsiguientes, se reduce sustancialmente la velocidad de formación de cristales pequeños.

Cuando la cristalización se efectúa como dos o más etapas, cada etapa se puede efectuar en un cristalizador separado, en cuyo caso el volumen del cristalizador se aumenta de etapa en etapa, debido al aumento del volumen de la solución. Alternativamente, se puede efectuar una cristalización en forma de varias etapas en el mismo cristalizador, cuyo volumen es igual al volumen de la solución de la última etapa.

La adición de 2-4%, basado en la masa de azúcar, de un disolvente orgánico de bajo peso molecular, tal como metanol, etanol o isopropanol, reduce la viscosidad de la solución, así como la solubilidad de la fructosa. Así, se pueden mejorar la cristalización y la centrifugación de los cristales de fructosa.

Otra característica esencial del procedimiento de la presente invención es que el pH de la solución de fructosa se ajusta dentro del intervalo de 4,0 a 6,0, preferiblemente 4,5 a 5,5, antes de la evaporación, si la hay, y antes de la cristalización.

En la bibliografía de la técnica anterior parece que se ha prestado poca atención a la importancia de un control exacto del pH durante los métodos de cristalización de la fructosa, y los intervalos de pH sugeridos en los procedimientos de la técnica anterior varían mucho. Por ejemplo, el método de la patente de Jackson,

EE.UU. n° 2.007.971, sugiere un intervalo de pH de 6-7.

Se ha hallado que este intervalo es demasiado alto, debido a la rápida formación de productos coloreados de deterioro, a ese pH, y a la epimerización de fructosa a glucosa y manosa, que tiene lugar en soluciones de fructosa neutras o alcalinas.

El método de Kusch y otros en la patente austriaca n° 489.610 sugiere un amplio intervalo de pH de 3,5 a 6,0. J. Murtaugh y otros, patente de los EE.UU. n° 2.949.389, sugieren que el intervalo de pH más favorable es por debajo de 4,0. Esta propuesta está de acuerdo con los hallazgos de los solicitantes obtenidos con soluciones diluídas de fructosa.

Durante el desarrollo del método de la presente invención se observó que los rendimientos de cristales eran en algunos casos mucho más pequeños que los que podrían esperar. Por las investigaciones se ha hallado que el intervalo de pH de 3,0 a 4,0, que originalmente se había considerado que era el más favorable para minimizar la degradación y epimerización de fructosa a altas temperaturas, en base al estudio de la técnica anterior por los solicitantes, no era un intervalo de pH favorable para la cristalización de soluciones que tienen alta concentración de fructosa. Por revisión de la bibliografía, incluyendo A. Sapranov: *Sacharnaja Promyslennost* 9 (1968),

pág. 19, y Kato y otros: Agr. Biol. Chem. 33 (1969), pág. 939, los solicitantes han llegado a la conclusión de que la degradación de la fructosa a altas temperaturas es mínima si se mantiene un pH en el intervalo de 3,2-3,6. Según R. Jackson, U.S. Bureau of Standards Research Paper RP 611 (1933), la estabilidad de la fructosa pasa por un máximo a un pH de 3,3. R. Jackson llegó también a la conclusión de que la concentración de la solución no influía sobre la degradación de la fructosa, en base a sus estudios de soluciones con concentraciones de 2-10 gramos por 100 ml. En realidad, la fructosa se destruye rápidamente en soluciones neutras o alcalinas (pH mayor que 6), y a pH bajo, menor que 3, se forman difructosas y sus anhídridos, junto con otros productos de deterioro.

Se ha hallado ahora, inesperadamente, que un intervalo de pH de 4,5-5,5 proporciona el intervalo de pH más favorable para cristalizar fructosa de soluciones acuosas concentradas. Durante el curso de los estudios se hizo evidente que la influencia del pH sobre la formación de difructosas y anhídridos de difructosa, indeseables, aumenta en las soluciones de fructosa a altas concentraciones. También se halló que las cantidades relativas de los siete principales productos de deterioro varían con un cambio de pH, que se libera agua cuando se forman anhídridos de difructosa, y que cuando una solución concentrada de fructosa (más del 90% de sólidos) se mantiene

a una temperatura de 60°C a un pH de 3, más del 10% de la fructosa se convierte en difructosa dentro de 10 horas.

5 Además, se cree que las difructosas y los anhidridos de difructosa son realmente inhibidores de cristalización.

10 Efectuando el procedimiento de la presente invención a un pH de 4,0 a 6,0, preferiblemente 4,5 a 5,5, más preferiblemente 5,0, se experimenta un mínimo de destrucción de la fructosa. Ello tiene como resultado un rendimiento aumentado de cristales de fructosa de la dimensión grande deseada, entre 200 y 600/um, dentro de un tiempo de cristalización más corto. El tiempo total de cristalización disminuyó, por ejemplo, de 180 horas a
15 120 horas, y el rendimiento de fructosa cristalina aumentó a 45-50% de la sustancia seca en solución, en comparación con 30-35% de la sustancia seca a un pH comprendido entre 3-4.

20 A continuación se da una descripción detallada de la invención. Se describe una cristalización en dos etapas que se efectúa en dos cristalizadores separados. El objetivo es la cristalización de fructosa de una solución acuosa cuyo contenido de sustancia seca es aproximadamente 90 a 94 por ciento en peso, y la pureza respecto a la fructosa es aproximadamente 90 a 99 por ciento,
25

y donde la impureza es glucosa. Como resultado se obtienen cristales cuyo tamaño, según se determina por el ensayo de tamizado definido más adelante, es 300 a 500 μ m, y la cantidad de cristales es 45 a 55 por ciento en peso de la cantidad de sustancia seca. La pureza del producto acabado es mayor que 99,5 por ciento respecto a la fructosa.

La siguiente etapa del procedimiento implica el ajuste del pH de la solución acuosa descrita en el párrafo anterior. El pH de la solución se debe ajustar dentro del intervalo de 4,0 a 6,0, preferiblemente 4,5 a 5,5, y más preferiblemente a pH 5,0. Esto se puede hacer, por ejemplo, por adición de una solución acuosa de Na_2CO_3 . Un método alternativo adecuado consiste en ajustar el pH mediante un intercambiador de aniones. Este último procedimiento se puede efectuar convenientemente si la solución de fructosa se obtiene por el método de la patente de Lalaja, S.E.U.C. n° 3.692.502, usando un intercambiador de aniones antes de separar la fructosa de la glucosa.

20

Etapas 1

(a) Se llena el cristalizador n° 1 con la solución acuosa de fructosa descrita en el párrafo anterior, cuya temperatura se controla a tal nivel que la solución esté saturada respecto a la fructosa ($t = 58$ a 65°C).

25

(b) Se añade a la solución una pequeña cantidad de cristales de fructosa de la máxima uniformidad de tamaño, como elementos cristalinos, ya sean cristales de 5 a 10 μm suspendidos en isopropanol, o cristales mayores, por ejemplo de 60 a 100 μm , en seco. La cantidad (m_s) de cristales de siembra depende del tamaño (d_s) de los cristales de siembra, de la cantidad (m) de cristales acabados, y del tamaño (D) de cristal deseado, según la siguiente ecuación:

10

$$m_s \text{ [tons]} = \left(\frac{d_s}{D} \right) m \text{ [tons]}$$

15

(c) Tras ello se aumenta la sobresaturación de la solución respecto a la fructosa, disminuyendo la temperatura, y mediante un control programado de la temperatura se produce la máxima velocidad de cristalización sin formación de nuevos elementos cristalinos que estorban. El programa de temperatura depende de la pureza y del contenido de sustancia seca de la solución usada para cristalización, y esos programas se compilan sobre bases experimentales para los diferentes casos. Mediante muestras que se toman a intervalos específicos, de las que se determina la sobresaturación de las aguas madres, se comprueba si es correcto el programa y, si se requiere, se

20

25

puede cambiar durante la cristalización. Se ha hallado que la sobresaturación óptima respecto a la fructosa está comprendida entre aproximadamente 1,1 y 1,2. Los programas de enfriamiento se calculan preferiblemente de manera que se mantenga la sobresaturación dentro de ese intervalo durante la cristalización.

(d) La cristalización requiere aproximadamente 50 horas, tras lo cual la temperatura de la masa es 25 a 35°C, dependiendo también esto del tipo de solución usada. Al final de la etapa de cristalización, la cantidad de cristales es aproximadamente el 50 por ciento en peso del contenido de sustancia seca en la masa.

Etapa 2

El cristalizador n° 11 se llena simultáneamente con la masa lista obtenida de la etapa precedente, y con una solución de nueva aportación cuya temperatura se ha controlado, antes de la alimentación, hasta tal nivel que, junto con la masa, forme una mezcla en la que las aguas madres estén saturadas o ligeramente subsaturadas respecto a la fructosa. Tras el llenado se efectúa un ajuste fino de la temperatura.

Tras eso se efectúan las mismas operaciones que las operaciones (c) y (d) de la etapa 1. Una vez terminado el procedimiento, los cristales de fructosa se separan

de las aguas mediante centrifugación. Las máquinas centrífugas más adecuadas son aquéllas del tipo usado en la recuperación de azúcar. Debido a la gran viscosidad de la masa es necesaria una gran fuerza centrífuga. Un aparato preferido tiene un diámetro de tambor de 107 a 122 cm y una velocidad de rotación de 1400 a 1800 r/min. En una operación típica se llena una máquina centrífuga de 107 cm con 120 a 250 kg de la masa de cristales de fructosa. Los cristales se lavan con agua (1-2 litros/tanda). A medida que los cristales de fructosa salen de la centrífuga, su contenido de agua residual es aproximadamente 1,5%. El tiempo de centrifugación de cada tanda, incluyendo llenado, centrifugación y descarga, es 10 a 14 min. La capacidad de una máquina centrífuga de este tipo (diámetro 107 cm, altura de cesta 600 mm) es 250 a 500 kg/h.

Como cristalizadores I y II se usan depósitos cilíndricos horizontales cuyo diámetro es 2 a 2,7 m. Exteriormente están bien aislados, para evitar pérdidas de calor. Están provistos de un eje que les atraviesa, en el que están montados tubos helicoidales de refrigeración. La velocidad de rotación del eje es 0,75 a 1,5 rpm. El área de refrigeración es aproximadamente $2,5 \text{ m}^2/\text{m}^3$. El volumen (longitud) de los cristalizadores aumenta de etapa en etapa, dependiendo del tamaño final del cristal de

la etapa, como sigue:

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

5

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

15

También se puede favorecer la cristalización evaporando agua de la masa, por ejemplo soplando aire caliente seco sobre su superficie.

20

En la tabla siguiente se dan valores para una cristalización eficaz.

Tabla 1

	<u>Etapa 1</u>	<u>Etapa 2</u>
Volumen de cristalizador	10 m ³	31 m ³
Cantidad total de fructosa	13 t	40 t
25 Tiempo de cristalización	50 h	60 h

	<u>Etapa 1</u>	<u>Etapa 2</u>
Tamaño de cristal	290 μ m	500 μ m
Cantidad de cristal	0,3 t	
Rendimiento de la centrifugación		20 - 21 t

5

En vez de dos cristalizadores separados, I y II, se puede usar un solo cristalizador. También es posible efectuar la cristalización en más etapas de dos, por ejemplo en tres o cuatro etapas, o incluso en más etapas, y para ello se puede usar un número de dispositivos de cristalización correspondiente al número de etapas, o solo un dispositivo de cristalización. Además, como alternativa, se puede usar una combinación de las dos alternativas antes presentadas, por ejemplo un método en tres etapas en el que las etapas 1 y 2 se efectúan en el mismo dispositivo de cristalización y la etapa 3 en un dispositivo de cristalización separado. Cuando se usa un cristalizador para varias etapas, su volumen ha de corresponder al volumen de la solución de la última etapa a efectuar en él. En tales casos, por ejemplo, el cristalizador puede estar provisto de un eje vertical en el que se montan tubos de refrigeración helicoidales. En cada uno de esos métodos alternativos, el pH de la solución de fructosa que se introduce en el cristalizador debe estar comprendido entre pH 4 y 6, preferiblemente 4,5 a 5,5.

10

15

20

25

Los dibujos adjuntos dan una descripción gráfica de una cristalización en dos etapas en dos cristalizadores. La presentación gráfica se ha obtenido de una cristalización a escala industrial, de fructosa, a partir de una solución que contiene 07,5 por ciento de fructosa, 4,5 por ciento de glucosa y 3 por ciento de agua.

En los dibujos:

La Figura 1 presenta la cantidad total (eje de ordenadas) de fructosa (parte izquierda) y la cantidad de fructosa cristalizada (parte derecha) en el sistema, en toneladas, en función del tiempo (eje de abscisas), siendo el tiempo total de cristalización 110 horas,

La Figura 2 presenta la temperatura de la solución de fructosa en °C (ordenadas), en función del tiempo (abscisas),

La Figura 3 presenta la cantidad de fructosa cristalizada en el sistema (ordenadas), en tanto por ciento, en función del tiempo (abscisas),

La Figura 4 presenta el tamaño de cristal de la fructosa en el sistema (ordenadas), en μm , en función del tiempo (abscisas),

Las Figuras 5A a 5H dan una descripción gráfica de las condiciones usadas durante una realización

preferida del procedimiento de la presente invención.

5 En las figuras 5A-5H se representa en el eje de abscisas el tiempo; la mitad de la izquierda se refiere a la etapa 1 y la mitad de la derecha a la etapa 2. En la figura 5-A la zona rayada corresponde al contenido de cristales.

Las Magnitudes representadas en el eje de ordenadas en cada caso son las siguientes:

10 FIGURA 5A: peso de masa, tonelada de sustancia seca.

FIGURA 5B: temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

FIGURA 5C: cristal/masa (%)

FIGURA 5D: tamaño de cristales (μm)

15 FIGURA 5E: velocidad de cristalización ($\mu\text{m}/\text{hora}$).

FIGURA 5F: purezas de aguas madres (%)

FIGURA 5G: sobresaturación

FIGURA 5H: sustancia seca en las aguas madres (%).

20 La Figura 6 es un cristalizador continuo,

Las Figuras 7A y 7B muestran gráficamente la formación de difructosas (Fig. 7A) y agua (Fig. 7B) a 60°C , en soluciones de fructosa que contienen 90% de sólidos, durante almacenamiento por un periodo de 12
25 horas, a un pH que variaba entre 1,9 y 5,0.

La Figura 8 es un gráfico que muestra el rendimiento mejorado (eje de ordenadas) que se obtiene según la presente invención. En abscisas se representa el pH.

5 La Figura 9 es un diagrama de un cromatograma típico de productos de deterioro de la fructosa, obtenidos a pH menor que aproximadamente 4 en soluciones de fructosa concentradas almacenadas a temperaturas elevadas. La mancha nº 3 es la fructosa.

10 La Figura 10 es un gráfico que muestra la correlación entre pH, contenido de difructosa, (eje vertical inferior) y rendimiento (eje vertical superior) de cristales de fructosa. Los nº 1-53 se refieren al nº de la muestra.

15 La Figura 11 es otro gráfico que muestra la influencia del pH sobre el nivel de difructosa (abscisas), y sobre el rendimiento (ordenadas) de cristales de fructosa.

20 La presentación gráfica de las Figuras 1 a 4 se ha dividido en cinco secciones: llenado del cristalizador I, cristalización en el cristalizador I (llamada precristalización), llenado del cristalizador II, cristalización en el cristalizador II, y centrifugación. En la Figura 1, la curva A presenta la cantidad total
25 de fructosa en el sistema, y la curva B la cantidad de

fructosa cristalizada. El momento 0 marcado en la figura es el momento en que la solución empieza a ser introducida en el cristizador I.

5 La quinta sección de la presentación gráfica de las Figuras 1 a 4 se refiere a la centrifugación de la solución que contiene los cristales. Como se ha indicado antes, el tiempo de centrifugación para un llenado de una máquina de centrifugación típica requiere de 10 a 14 min para un ciclo completo de llenado, centrifugación y descarga. En el método ilustrado en los dibujos 10 se usaron continuamente dos máquinas centrífugas, teniendo cada una de ellas una capacidad de 250 a 500 kg/h, hasta que se separaron los cristales de la tanda completa. La cantidad total de cristales fue 20 toneladas. Esta es la razón por la que cada uno de los dibujos muestra 15 un lapso de tiempo de aproximadamente 20 horas para la operación de centrifugación. Respecto a las Figuras 3 y 4, las curvas muestran una ligera reducción de la cantidad de cristales de fructosa y del tamaño de los 20 cristales, que tiene lugar al principio de la centrifugación, y ello refleja las pérdidas que tienen lugar durante la etapa de centrifugación, y en particular durante el lavado de los cristales para eliminar la solución que se adhiere a ellos.

25 En relación con la transición de la etapa 1

(cristalizador I) a la etapa 2 (cristalizador II), momento en que se añade solución de nueva aportación de la misma naturaleza que la solución de partida, se disuelve una pequeña parte de los cristales de fructosa (Fig. 1), se eleva la temperatura (Fig. 2), la cantidad de cristales, calculada como tanto por ciento de la masa total, se reduce sustancialmente (Fig. 3), y el tamaño medio de los cristales se hace ligeramente más pequeño (Fig. 4).

El método antes descrito, en el que la adición de la solución de nueva aportación tuvo lugar en la transición de la etapa 1 a la etapa 2, se puede modificar de manera que se esté añadiendo solución nueva continuamente durante la etapa 1 hasta su final, en cuyo caso no tiene lugar más adición en la transición a la etapa 2. Este método se efectúa como dos etapas pero en un cristalizador, como sigue:

Etapas 1

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 alta (65°C) que está subsaturada respecto a la fructosa. La cantidad de solución es tal que, junto con los cristales de fructosa a añadir como elementos cristalinos, constituye una masa en la que aproximadamente 15 por cien-

to en peso del contenido de sustancia seca está como
cristales. Se enfría la solución hasta el punto de satu-
ración, y se añade la cantidad necesaria de elementos
cristalinos, cuyo tamaño de cristal es aproximadamente
5 100 μ m. Por ejemplo, si la cantidad de solución es 900
kg, en los que hay 830 kg de sustancia seca, se añaden
150 kg de elementos cristalinos de 100 μ m de tamaño.
Se reduce la temperatura hasta un valor (50 a 55°C) tal
que se alcancen las condiciones óptimas para el creci-
10 miento de cristales, incluyendo el grado óptimo de sobre-
saturación dentro del intervalo de 1,1 a 1,2, y se man-
tiene constante la temperatura. Dado que, a causa de la
cristalización, la fructosa está saliendo constantemente
de la solución, hay que llevar ahora constantemente más
15 solución a la masa, para que las condiciones queden inal-
teradas. El grado de sobresaturación ha de permanecer
dentro del intervalo óptimo. Cuando los cristales crecen
también crece el área de los cristales, e igualmente la
cantidad de fructosa que se está cristalizando por unidad
20 de tiempo. Esta es la razón por la que la velocidad de
adición de la solución se acelera continuamente, según
un programa que se ha establecido de antemano. Cuando el
cristalizador se llena, se detiene la adición de solu-
ción.

25 Etapa 2

Esta etapa es una cristalización con refrigeración del mismo tipo que la descrita en la etapa (c) del método primero de los antes descritos. Con ella se enfría la masa desde 50-55°C hasta que se alcance la temperatura a la que la cantidad de cristales es aproximadamente 50 por ciento en peso de la cantidad total de sustancia seca de la masa.

La referencia a la Figura 5 servirá para explicar en más detalle las consideraciones descritas en las etapas 1 y 2 anteriores. Los cambios del peso de masa expresado en toneladas de sustancia seca, temperatura, proporción entre cristales y masa total, tamaño de cristales, velocidad de cristalización, pureza de aguas madres, grado de sobresaturación y contenido de sustancia seca de las aguas madres se describen, cada uno, en función de curvas que siguen el procedimiento completo. Se observará que el cristalizador queda completamente lleno al término de la etapa 1, y que durante la etapa 2 se mantienen las condiciones de cristalización óptimas por reducción de la temperatura de la masa, para mantener la sobresaturación respecto a la fructosa dentro del intervalo de 1,1 a 1,2.

El dispositivo de cristalización es un depósito del mismo tipo que se ha descrito en relación con el primer método. Para añadir la solución se usa una bomba

de capacidad ajustable, a la que se ha acoplado un mecanismo de programación para producir una adición de solución a velocidad que se varía según el programa deseado.

5 La siguiente tabla da valores para una cristalización efectuada.

Tabla 2

	Volumen del cristizador	30 m ³
	Masa 29 m ³ = 42,9 t	39,5 t de sustancia seca
10	Tamaño de los cristales obtenidos.	100 / μ m a 500 / μ m
	Tiempo	120 horas
	Cantidad de cristales recuperada	19 t = 49% en peso de la fructosa contenida en la solución original.
15		

En la cristalización según la invención se puede usar como cristales de siembra una masa de cristales tomada de una etapa a propósito de la cristalización anterior. Por ejemplo, se puede usar como cristales de siembra la masa de cristales que queda tras la centrifugación en el método de la invención.

20 Cuando se usan toneladas, abreviadas a veces en lo que antecede como tn y t, en la memoria descriptiva y reivindicaciones de la presente solicitud de patente, se quiere decir toneladas métricas.

25

5 Cuando se menciona un tamaño de cristal en la anterior memoria descriptiva o en las reivindicaciones adjuntas, el tamaño de cristal se determinó a partir de muestras secas y del producto final, mediante los ensayos de tamizado (Grist) que han sido adoptados tentativamente por la Comisión internacional para uniformización de métodos de análisis de azúcar (International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis), como método normalizado para determinar el tamaño de los cristales de azúcar. Este método está descrito en las páginas 94, 95 y 10 96 de De Whalley (Ed.), ICUMSA Methods of Sugar Analysis (Métodos ICUMSA para análisis de azúcar), Elsevier, Nueva York, 1964.

15 Durante los métodos de cristalización se determinó por examen microscópico el tamaño de cristal de los cristales del jarabe.

El término "sobresaturación", tal como se usa aquí y en las reivindicaciones adjuntas, se define por la fórmula de Claassen y Holven (Konig, P.: Principles of sugar technology (Principios de tecnología del azúcar), 20 vol. II, Elsevier, Nueva York 1959, pág. 232) como "coeficiente de sobresaturación", que se expresa por la fórmula:

25 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.

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

5 (azúcar = fructosa)

La cristalización continua se puede efectuar en un cristalizador que es similar al usado en la cristalización discontinua. Sin embargo, en el procedimiento de cristalización continua se prefiere dividir el cristalizador en secciones, mediante paredes, y cada sección está
10 provista de un dispositivo separado para control de temperatura y para adición de solución de fructosa. En las paredes divisórias hay agujeros a través de los cuales fluye continuamente la masa desde una sección a otra. Cada
15 sección puede ser también un aparato separado, en cuyo caso la masa fluye desde un cristalizador a otro. Los cristalizadores pueden ser del mismo tamaño o de tamaños diferentes.

En la Figura 6 se muestra un cristalizador continuo típico, que funciona como sigue:
20

Desde un depósito de alimentación que está provisto de agitador se añade continuamente o en porciones una masa de cristales de siembra, suspendidos en solución saturada de fructosa, a la primera sección del cristalizador.
25 Simultáneamente se añade continuamente, a velocidad

controlada, a la primera sección del cristalizador, solución de fructosa cuya temperatura es tan alta, respecto a la fructosa, que está saturada o ligeramente insaturada. En esta sección se enfría la masa hasta una cierta temperatura, de manera que los cristales crezcan a la máxima velocidad sin formación notable de cristales nuevos.

A la masa que ha fluído a la segunda sección se añade solución de fructosa similar, a velocidad controlada, y se reduce de nuevo la temperatura de la misma manera que en la primera sección. En esta sección ni en las siguientes se añaden cristales de siembra.

El número de secciones sucesivas puede variar, y el intervalo de funcionamiento de cada sección depende del número y tamaño de las secciones. En la siguiente Tabla 3 se dan las cifras características que siguen al funcionamiento de un cristalizador continuo dividido en 5 secciones, donde el tiempo en cada etapa es similar, 20-30 horas. La capacidad de este cristalizador es aproximadamente 140 kg/h de cristales de fructosa.

Tabla 3
Cristalizador continuo

Etapa		I	II	III	IV	V
Volumen	m ³	0,3	0,75	1,5	2,8	5,0
Cristales de siembra	100 μ m kg/h	0,9	-	-	-	-
Solución de fructosa, 2% de sust. seca	l/h	12	18	30	52	68
Crecimiento de cris- tales	μ m	100-180	180-240	240-320	320-380	380-440
Cambio de tempera- tura	°C	50-45	45-40	40-35	35-30	30-25
Superficie de enfria- miento	m ²	2	3	4,5	9	16

15 Las Figuras 7A y 7B muestran la influencia de los cambios de pH dentro del intervalo de pH 1,9 a pH 5,0, sobre la cantidad de difructosas y cantidad de agua formadas durante almacenamiento de soluciones de fructosa concentradas, a una temperatura de 60°C. Las difructosas se
20 analizaron por cromatograma en capa delgada, mientras que el agua se halló por el método Karl Fischer.

Se ve que la fructosa cambia rápidamente a difructosas y sus anhídridos a pH 1,9, mientras que a un pH de 5,0 la cantidad de difructosas formadas está en un míni-
25 mo. Análogamente, se liberan cantidades sustanciales de agua

cuando se forman anhidrosos de difructosas, y ello se muestra en la Figura 7B.

La Figura 8 resume los datos de rendimiento a partir de un cierto número de métodos de cristalización efectuados a un pH comprendido entre 3,5 y 5,0. Las seis determinaciones que se muestran en el gráfico, en el intervalo de 3,5 a 4,0, se tomaron de experiencias de producción comercial, y muestran la amplia variación y relativamente bajo nivel de los rendimientos. Las cuatro determinaciones en el intervalo de 4,5 a 5,0 muestran menos fluctuación y mayores rendimientos, comprendidos entre aproximadamente 40 y aproximadamente 45%.

La Figura 9 muestra un típico cromatograma en capa delgada en el que los productos no identificados de deterioro de la fructosa se muestran como manchas nº 1, 2, 4, 5, 6, 7 y 8. La mancha nº 3 es la fructosa. La rápida formación de difructosas disminuye la pureza y la concentración de la fructosa en la solución, y por tanto tiende a inhibir la cristalización de la fructosa y a disminuir el rendimiento de cristales. Además, parece haber una fuerte influencia separada sobre la cristalización, causada por la presencia de las difructosas y sus anhidrosos, que parece causar una real inhibición de la cristalización.

La Figura 10 da datos recogidos de 53 muestras,

datos que muestran la mejora de rendimientos obtenido ajustando el pH de la solución de fructosa a aproximadamente pH 5. Los rendimientos totales antes de centrifugar, secar y tamizar son 2-3% mayores. El gráfico superior da para cada muestra el rendimiento, como tanto por ciento del contenido original de fructosa. Se observará que desde la muestra 16 en adelante se ajustó el pH de las muestras a aproximadamente pH 5.

El gráfico inferior de la Figura 10 indica el tanto por ciento de difructosas en cada muestra respectiva, habiendo sido determinado el nivel de difructosas por cromatografía en capa delgada.

La Figura 11 da datos que muestran la influencia del nivel de difructosas sobre el rendimiento de fructosa cristalina. Como se puede ver por los datos, hay una correlación entre un contenido alto de difructosa y un rendimiento bajo de cristales de fructosa. Si el pH de la solución de fructosa se ajusta a aproximadamente pH 5 antes de comenzar el método de cristalización, el contenido de difructosa en las aguas madres se mantiene por debajo de 3%, y usualmente por debajo de 1,5%.

Si en lo que antecede y en lo que sigue se hace referencia al pH de las soluciones de fructosa, el pH de la solución se midió tras dilución de una porción de la muestra hasta aproximadamente 50% de sustancia se-

ca.

Ejemplo I

5 Se obtuvo solución de fructosa por el método de Melaja (Pat. EE.UU. nº 3.692.582), y se cristalizó según la cristalización en dos etapas antes descrita, cuyos resultados se resumen en la anterior Tabla 1. Antes del ajuste del pH, la solución contenía 75% en peso de sustancia seca. El 98% de la sustancia seca era fructosa, y la solución tenía un pH de 3,6.

10 El pH de la solución se ajustó antes de la etapa de evaporación, por adición de 3,5 kg de Na_2CO_3 como solución acuosa. El pH ajustado era 5,0 (cuando se midió tras dilución de una muestra hasta aproximadamente 50% de sustancia seca).

15 Tras evaporación hasta 92,5% en peso de sustancia seca se cristalizaron 31 m³ de la solución, siendo el tiempo total de cristalización 110 horas (etapa 1 = 50 horas, y etapa 2 = 60 horas). El rendimiento fué 21 t, lo que igualó a 49% de sustancia seca como cristales de fructosa.

Ejemplo II

25 Se preparó y cristalizó una solución de fructosa como se describe en el Ejemplo I. El pH se ajustó a

5,1 antes de la evaporación, por adición de 4,3 kg de Na_2CO_3 . La solución se evaporó hasta 92,5% de sustancia seca. El contenido de fructosa era 57,0% de la sustancia seca. La cristalización se efectuó en dos etapas, siendo el tiempo 50 horas + 70 horas. La temperatura final fué 38,9°C, y el rendimiento fué 21 t ó 49% de sustancia seca como cristales de fructosa.

Ejemplo III

10 Se preparó y cristalizó una solución de fructosa como en el Ejemplo I y II. El pH se ajustó a 4,9, y la solución se evaporó hasta 92,5% de sustancia seca. El contenido de fructosa era 97% de la sustancia seca. La cristalización se efectuó en dos etapas, en 60 horas + 70 horas. La temperatura final fué 35,5°C. El rendimiento fue 20 t ó 48% de sustancia seca como fructosa cristalina.

Ejemplo IV

20 Se preparó y cristalizó una solución de fructosa como se describe en los Ejemplos I-III. El pH se ajustó a 4,5, y la solución se evaporó hasta 92,5%. El contenido de fructosa era 96%. La cristalización se efectuó en 60 horas + 70 horas, y el rendimiento fué 44% de la sustancia seca como cristales de fructosa.

Ejemplo V

Se preparó y cristalizó una solución de fructosa como se describe en los ejemplos anteriores. El pH se ajustó a 5,5, y la solución se evaporó hasta 92,4%. El contenido de fructosa fue 96%. La cristalización se efectuó en 60 horas + 70 horas, y el rendimiento fue 43% de la sustancia seca como cristales de fructosa.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 28 de Enero de 1974, bajo el Número 437.224 (parcial), se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un método para cristalizar fructosa de una solución acuosa de la misma que contiene glucosa como impureza, que comprende las etapas de: (a) proporcionar una solución acuosa de fructosa que contiene glucosa como impureza y al menos aproximadamente 90 por ciento de sustancia seca, siendo el contenido de fructosa en la sustancia seca al menos aproximadamente 90 por ciento en peso; (b) ajustar el pH de la solución a un
10 valor comprendido entre 4,0 y 6,0, preferiblemente 4,5 y 5,5; (c) llevar la solución acuosa de fructosa a una temperatura a la que esté saturada respecto a la fructosa; (d) añadir cristales de siembra de fructosa a la solución; (e) reducir la temperatura de la masa resul-
15 tante, a una velocidad controlada, para hacer que la masa esté sobresaturada respecto a la fructosa, y para provocar un aumento del tamaño de cristal de los cristales de siembra sin formación sustancial de nuevos cristales de fructosa; y (f) separar los cristales de fructosa de la masa, cuando el tamaño de cristal está com-
20 prendido entre aproximadamente 200 y 500 μ m.

 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, donde la masa de la etapa (e) se mantiene a una sobresaturación comprendida entre 1,1 y 1,2, respecto a la fructosa.
25

3^a.- Un método según la reivindicación 1^a,
donde tras la formación de una cantidad sustancial de
cristales en la etapa (e) de cristalización, se añade
una cantidad adicional de la solución acuosa de fructo-
5 sa de la etapa (b), controlándose la temperatura y la
cantidad de solución añadida para proporcionar una solu-
ción que esté en el punto de saturación respecto a la
fructosa, se efectúa una segunda etapa de cristaliza-
ción reduciendo de nuevo la temperatura de la masa a
10 velocidad controlada, para aumentar el tamaño de los
cristales de fructosa de la misma sin formación sustan-
cial de nuevos cristales de fructosa, y los cristales
de fructosa se separan de la masa cuando el tamaño de
cristal está comprendido entre aproximadamente 200 y
15 500 μm .

4^a.- Un método según la reivindicación 3^a,
donde en la etapa (e) y segunda cristalización subsi-
guiente, la masa se mantiene a una sobresaturación de
1,1 a 1,2, respecto a la fructosa.

20 5^a.- Un método según la reivindicación 3^a, ca-
racterizado porque la cristalización se efectúa en no
menos de dos etapas, donde se usa para cada etapa un
dispositivo de cristalización separado, y donde el volu-
men de la masa se aumenta de etapa en etapa.

25 6^a.- Un método según la reivindicación 3^a, don-

de en la etapa (e) se alcanza una cantidad de cristales de 45 a 55 por ciento en peso de la cantidad de sustancia seca de la solución, antes de añadir una cantidad de solución nueva cuya temperatura es tal que,
5 junto con la masa, forma una mezcla en la que la masa está aproximadamente en el punto de saturación respecto a la fructosa.

7^a.- Un método según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la temperatura de la masa se controla en la etapa (e) en un cristalizador, para proporcionar las condiciones óptimas para el crecimiento de los cristales de siembra originales, sin formación sustancial de nuevos cristales, y, mientras se mantiene esa temperatura constante, se añade a la masa solución
10 nueva, a la misma temperatura o a una temperatura mayor que la de la masa, a una velocidad en aceleración controlada, correspondiente a la velocidad de cristalización, hasta que se llena el cristalizador, manteniéndose se la sobresaturación de la masa respecto a la fructosa
15 dentro del intervalo de 1,1 a 1,2.
20

8^a.- Un método según la reivindicación 7^a, donde tras la etapa de añadir solución de fructosa se disminuye la temperatura de la masa, a una velocidad controlada para mantener la sobresaturación respecto a la fructosa dentro del intervalo de 1,1 a 1,2.
25

9^a.- Un método según la reivindicación 1^a,
caracterizado porque se usa como cristales de siembra
una masa de cristales que se ha tomado de una etapa
de una cristalización anterior.

5 10^a.- Un método según la reivindicación 1^a,
caracterizado porque durante la cristalización se sopla
aire caliente seco sobre la superficie de la masa, para
evaporar agua de ella.

10 11^a.- Un método según la reivindicación 1^a,
donde el método se efectúa de manera continua.

15 12^a.- Un método para cristalizar fructosa de
una solución acuosa de la misma, que contiene glucosa
como impureza, que comprende las etapas de: (a) propor-
cionar una solución acuosa de fructosa que contiene glu-
cosa como impureza y al menos aproximadamente 90 por
ciento de sustancia seca, siendo el contenido de fruc-
tosa en la sustancia seca al menos aproximadamente 90
por ciento en peso; (b) ajustar el pH de la solución a
un valor comprendido entre 4,5 y 5,5; (c) llevar la so-
lución acuosa de fructosa a una temperatura de aproxi-
madamente 58 a 65°C, a la que está saturada respecto a
la fructosa; (d) añadir cristales de siembra de fructo-
sa a la solución; (e) reducir la temperatura de la masa
20 resultante, a una velocidad controlada, para hacer que
25 la masa esté sobresaturada en el intervalo de 1,1 a 1,2

con respecto a la fructosa, y para provocar un aumento del tamaño de cristal de los cristales de siembra sin formación sustancial de nuevos cristales de fructosa; y (f) separar los cristales de fructosa de la masa, cuando el tamaño de cristal está comprendido entre aproximadamente 200 y 500/um.

13^a.- Un método según la reivindicación 1^a, donde la solución acuosa de fructosa contiene un disolvente orgánico de bajo peso molecular, elegido del grupo que consta de metanol, etanol e isopropanol, a un nivel de aproximadamente 2 a aproximadamente 4% en peso de los sólidos de azúcar presentes en ella, proporcionando la presencia del disolvente un aumento de la velocidad de cristalización de la fructosa.

14^a.- Un método para cristalizar fructosa en una solución acuosa de la misma que contiene glucosa como impureza.

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.

25

Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas
escritas a máquina por una sola cara.

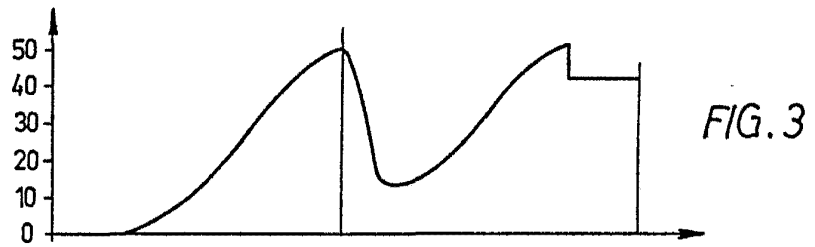
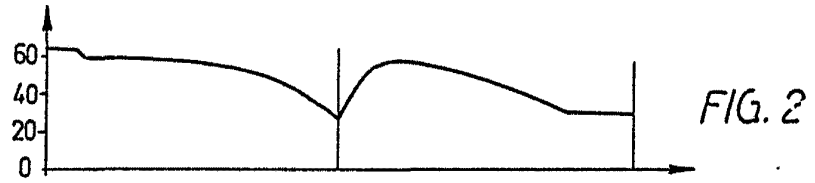
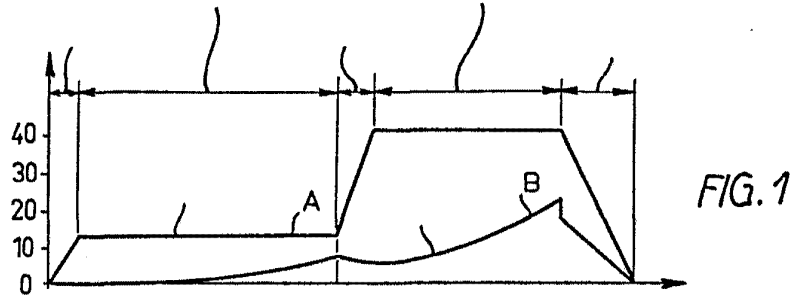
Madrid,

P.A.

5 FEB. 1975

Fernando de Elizburu
Por Poder.

30.1.75/RTA.-



Fernando de Elizaburu
Per. Fedat.

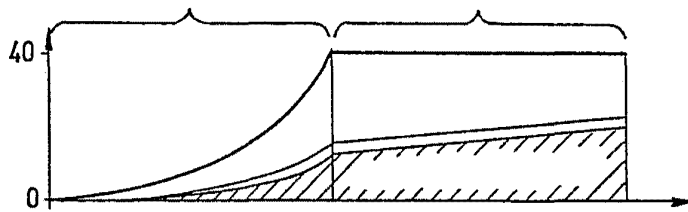


FIG. 5A

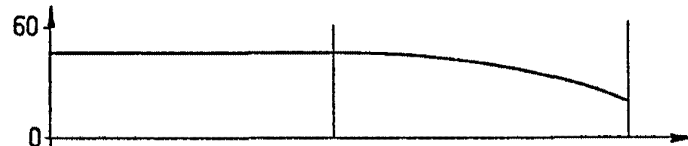


FIG. 5B

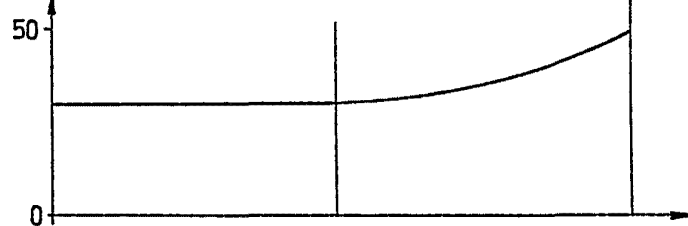


FIG. 5C

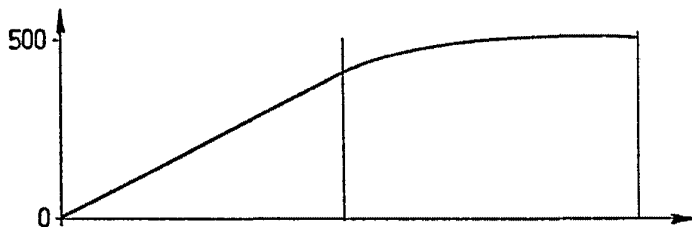


FIG. 5D

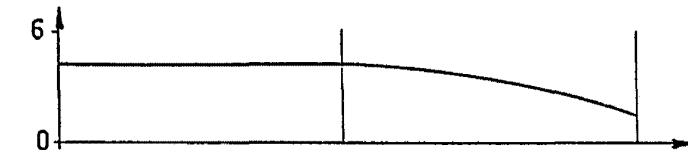


FIG. 5E

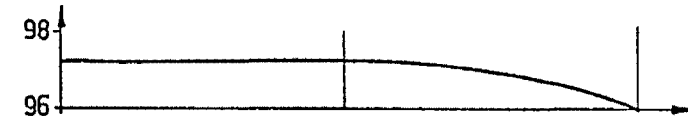


FIG. 5F



FIG. 5G

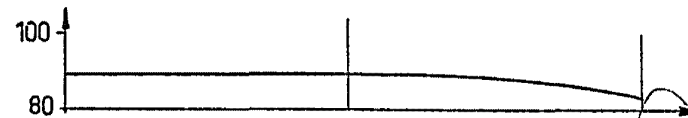


FIG. 5H

Fernando de Elizaburu
Por Poder

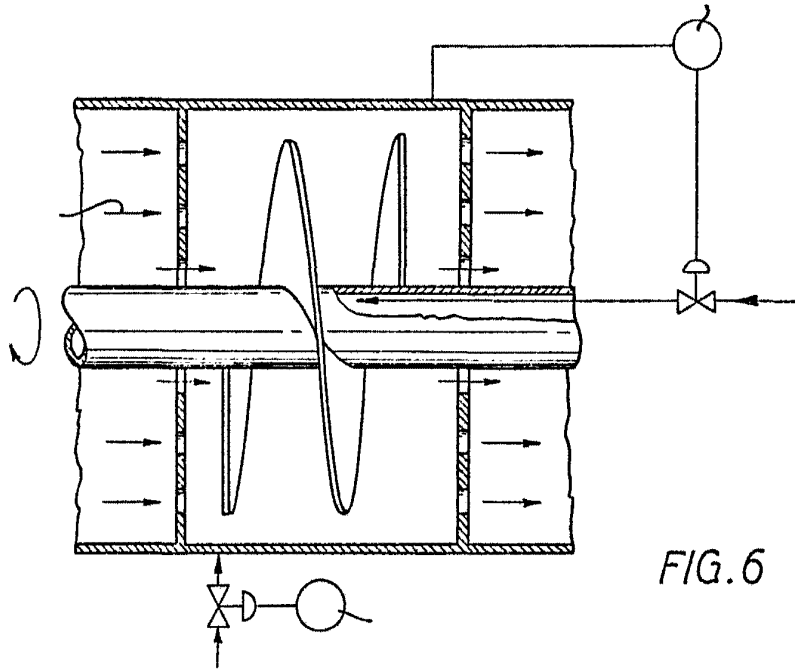


FIG. 6

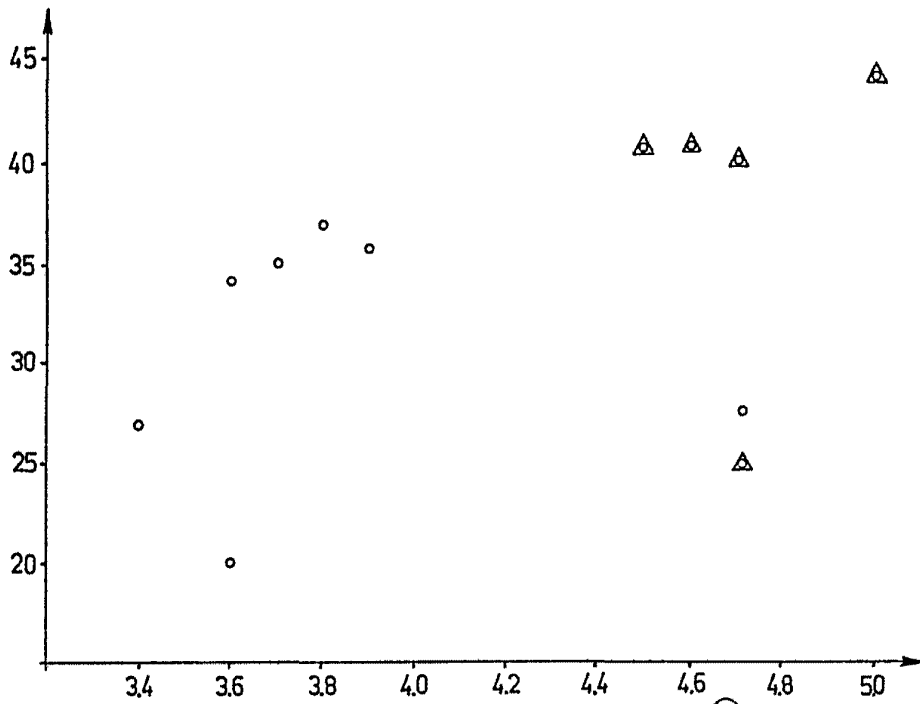


FIG. 8

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

FIG. 7A

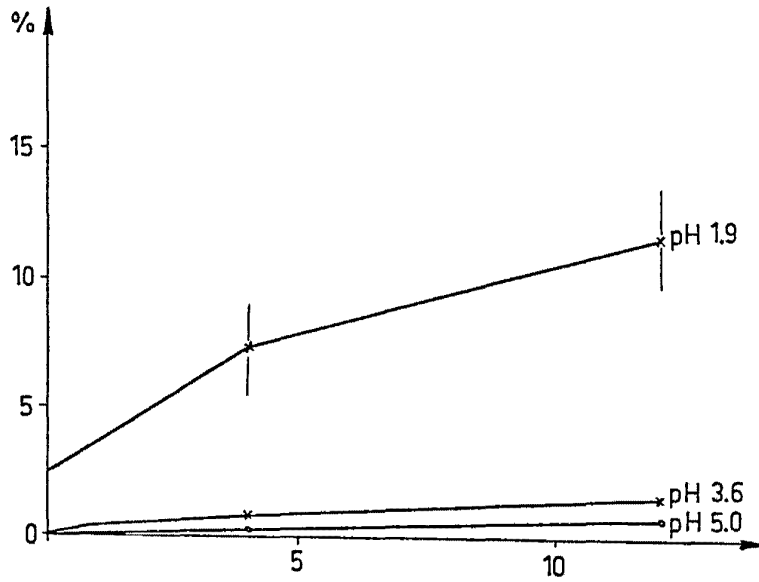
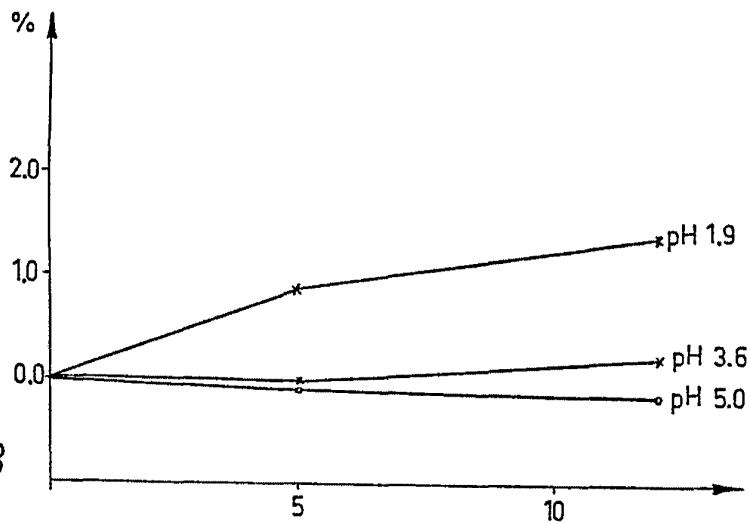
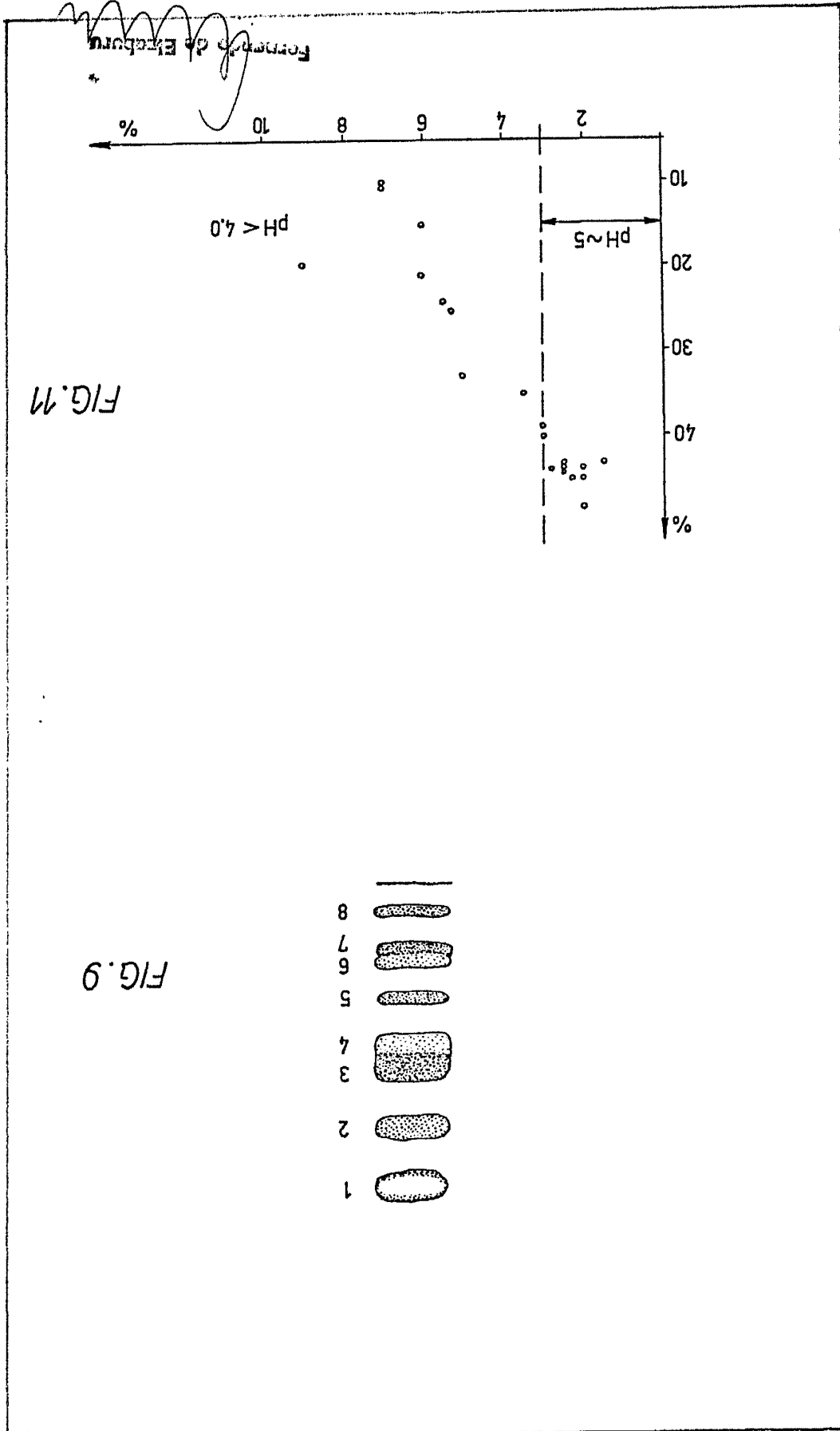


FIG. 7B



For the use of the
Per Power.



P5 9291

