



ESPAÑA

6 MAR. 1978

CONCEDIDA

ES

11	NUMERO
21	461.234
22	FECHA DE PRESENTACION
	1-8-77

A1

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	710.830		2-8-76		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C13D		

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR UN MONOSACARIDO DE UNA MEZCLA QUE COMPRENDE UN MONOSACARIDO Y UN OLIGOSACARIDO"	

71	SOLICITANTE (S)
UOP INC.	Case 1760

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, EE.UU.

72	INVENTOR (ES)
Richard William Neuzil y James William Priegnitz	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ	(P.- 66.639)

El campo de la técnica a la que pertenece esta invención es la separación de azúcares por adsorción en lecho sólido. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para separar un monosacárido de una mezcla que comprende un monosacárido y un oligosacárido, por medio de un adsorbente que consiste en una zeolita X o una zeolita Y, la cual adsorbe selectivamente un monosacárido desde la mezcla de alimentación.

Es bien sabido que ciertos aluminosilicatos cristalinos pueden ser utilizados para separar diferentes tipos o isómeros de hidrocarburos desde mezclas de los mismos. Por ejemplo, es sabido utilizar una zeolita de tipo A para separar parafinas normales desde parafinas de cadena ramificada, o utilizar zeolitas de tipo X o de tipo Y para separar hidrocarburos olefínicos desde hidrocarburos parafínicos. De manera similar, los adsorbentes que consisten en zeolitas X e Y se utilizan para separar isómeros de benceno trisustituido por alcohol; asimismo, isómeros aromáticos monocíclicos tetrasustituidos por alcohol; asimismo naftalenos sustituidos por alcohol. Probablemente, los procedimientos de separación de isómeros de hidrocarburos más extensamente utilizados, son aquellos que separan el para-xileno desde una mezcla de aromáticos C_8 , por medio de zeolitas particulares que adsorben selectivamente el para-xileno.

En contraste, la presente invención se refiere a la separación de azúcares. Está basada en el descubrimiento de que los adsorbentes consistentes en zeolitas X o Y, que contienen uno o más cationes seleccionados en los puntos catiónicos intercambiables, muestran una selectivi

dad de adsorción por un monosacárido, con respecto a un oligosacárido. El procedimiento tiene utilidad particular para la separación de uno o más monosacáridos desde uno o más oligosacáridos que se encuentran en un jarabe de fécula, tal como el jarabe de maíz formado por la hidrólisis parcial de la fécula, generalmente, en presencia de ácidos minerales o de enzimas, y que consiste en mezclas de glucosa, maltosa y sacáridos superiores. Una parte de la glucosa del jarabe de maíz puede ser isomerizada con una enzima isomerizante, para producir un jarabe de maíz de alto contenido en fructosa, el cual contiene típicamente de 40 a 45% de fructosa, de 50 a 55% de glucosa y de 5 a 10% de sacáridos superiores u oligosacáridos. Cargando tales jarabes de maíz en el presente procedimiento, se produce una corriente de extracto, que contiene un monosacárido en una concentración mayor que la que se encuentra en la mezcla de alimentación, y una corriente de producto refinado, que contiene un oligosacárido en una concentración mayor que la que se encuentra en la mezcla de alimentación. Ambos productos pueden ser utilizados en la industria de la alimentación, no solamente por su poder edulcorante, sino debido a propiedades tales como su viscosidad, higroscopicidad, y a su efecto retardador sobre la cristalización del azúcar. Más específicamente, uno de los productos, o ambos, pueden ser utilizados en productos de confitería y de panadería, en el envasado de frutas y verduras, y en bebidas.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para separar un monosacárido desde una mezcla que contiene un monosacárido y un oligosacárido, el cual procedimiento comprende poner en contacto dicha mez

cla, en condiciones de adsorción, con un adsorbente que consiste en una zeolita X o una zeolita Y, adsorbiendo de este modo selectivamente dicho monosacárido y recuperando, después, dicho monosacárido. En una realización preferida, la invención es un procedimiento para separar un monosacárido desde una mezcla que comprende un monosacárido y un oligosacárido, mediante las operaciones de: (a) poner en contacto dicha mezcla, en condiciones de adsorción, con un adsorbente que consiste en una zeolita X o una zeolita Y, que contiene en los puntos catiónicos intercambiables, por lo menos un catión seleccionado del grupo que consiste en amonio, y cationes de metales de los grupos IA y IIA de la Tabla Periódica de Elementos y combinaciones de los mismos, adsorbiendo de este modo selectivamente dicho monosacárido; (b) separar desde el adsorbente una corriente de refinado que comprende dicho oligosacárido; (c) poner en contacto dicho adsorbente, en condiciones de desorción, con un material desorbente, para llevar a efecto la desorción de dicho monosacárido desde dicho adsorbente; y (d) separar de dicho adsorbente una corriente de extracto que comprende dicho monosacárido.

En el presente procedimiento, un monosacárido es un componente de extracto y un oligosacárido es un componente de refinado. El término "material desorbente" debe significar, en general, un material capaz de desorber un componente de extracto desde el adsorbente. Aunque es posible mediante el procedimiento de esta invención, producir un producto de monosacárido de alta pureza o un producto de oligosacárido de alta pureza (o ambas cosas) con altos grados de recuperación, se apreciará que un componente de ex-

tracto nunca es adsorbido por completo por el adsorbente, ni un componente de refinado es completamente no adsorbido por el adsorbente. Por lo tanto, pueden aparecer en la corriente de extracto cantidades variables de un componente de refinado e, igualmente, pueden aparecer en la corriente de refinado cantidades variables de un componente de extracto. Las corrientes de extracto y refinado son entonces distinguidas adicionalmente entre sí y de la mezcla de alimentación, por la relación de las concentraciones de un componente de extracto y de un componente de refinado que aparecen en la corriente particular. Más específicamente, la relación de la concentración de un monosacárido respecto de la de un oligosacárido menos selectivamente adsorbido será la más baja en la corriente de refinado, más alta en la mezcla de alimentación, y la más alta en la corriente de extracto. Igualmente, la relación de la concentración de un oligosacárido menos selectivamente adsorbido respecto de la del monosacárido más selectivamente adsorbido, será la mayor en la corriente de refinado, más baja en la mezcla de alimentación, y la más baja en la corriente de extracto.

Los llamados "azúcares simples" se clasifican como monosacáridos y son aquellos azúcares que por hidrólisis no se descomponen en azúcares menores más simples. Los monosacáridos se pueden clasificar adicionalmente, como aldosas o cetosas, dependiendo de si son hidroxialdehidos o hidroxicetonas, y por el número de átomos de carbono de la molécula. Las más comunes y más conocidas son probablemente las hexosas. Las cetoheptosas comunes son la fructosa (levulosa) y la sorbosa; las aldohexosas comunes son

la glucosa (dextrosa), la mannososa y la galactosa. El término "oligosacáridos" tal como se entiende comúnmente en la técnica y como se utiliza aquí, significa polisacáridos simples que contienen un número conocido de unidades de monosacáridos constituyentes. Un oligosacárido que se descompone por hidrólisis en dos unidades de monosacárido, se llama un disacárido, siendo ejemplos la sacarosa, la maltosa y la lactosa. Los que dan tres de tales unidades, son los trisacáridos, de los cuales son ejemplos la rafinosa y la melecitosa. Los di, tri y tetrasacáridos comprenden prácticamente la totalidad de los oligosacáridos. El término "polisacáridos" incluye los oligosacáridos, pero usualmente se refiere a materiales de hidrato de carbono de un peso molecular mucho más elevado, a saber, aquellos que son capaces de descomponerse por hidrólisis en un gran número de unidades de monosacárido. Los polisacáridos típicos son el almidón o fécula, el glicógeno, la celulosa y las pentosanas.

Las mezclas de alimentación que pueden ser cargadas al procedimiento de la presente invención, serán aquellas que comprenden un monosacárido y un oligosacárido y, más específicamente, y preferiblemente, comprenderán soluciones acuosas de uno o más monosacáridos y de uno o más oligosacáridos. La concentración de sólidos en las soluciones, puede oscilar entre aproximadamente 0,5% en peso y aproximadamente 50% en peso o más, pero preferiblemente será entre aproximadamente 5 y aproximadamente 35% en peso. El monosacárido podría ser una aldosa o una cetosa, o ambas. Si hay presente más de un monosacárido, éstos pueden tener el mismo número de átomos de carbono por molécula o

un número diferente de átomos de carbono por molécula. El oligosacárido será típicamente uno o más disacáridos, pero podría ser también uno o más oligosacáridos superiores o una mezcla de uno o más disacáridos y uno o más oligosacáridos superiores. Los jarabes de fécula, tales como el jarabe de maíz, son ejemplos de mezclas de alimentación que pueden ser cargados al presente procedimiento. El jarabe de maíz producido de esta manera, contendrá, típicamente, de 25 a 75% en peso de sólidos, consistentes en de 90 a 95% de glucosa y de 5 a 10% de maltosa y oligosacáridos superiores. Una porción de la glucosa de este jarabe de maíz, puede ser isomerizada con un enzima isomerizante, para producir un jarabe de maíz de alto contenido en fructosa, consistente, típicamente, en 40 a 45% de fructosa, de 50 a 55% de glucosa y de 5 a 10% de oligosacáridos, el cual puede ser también cargado al presente procedimiento.

En procedimientos de separación por adsorción, que funcionan en general de manera continua, a presiones y temperaturas sustancialmente constantes para garantizar la fase líquida, el material desorbente debe ser juiciosamente seleccionado para que satisfaga muchos criterios. Primeramente, el material desorbente debe desplazar un componente de extracto desde el adsorbente, con caudales máxicos razonables, sin ser adsorbido el mismo tan fuertemente que impida indebidamente que un componente de extracto desplace al material desorbente en un ciclo de adsorción subsiguiente. En segundo lugar, los materiales desorbentes no deben reducir ni destruir la selectividad crítica del adsorbente por un componente de extracto en relación con un componente de refinado. Los materiales desorbentes de-

ben ser fácilmente separables, tanto de la corriente de refinado como de la corriente de extracto. Se considera que por lo menos una porción del material desorbente será separada de las corrientes de extracto y de refinado por destilación, pero se pueden emplear también otros métodos de separación, juntos o en combinación con la destilación. Como los productos de refinado y de extracto son sustancias alimenticias destinadas al consumo humano, los materiales desorbentes no deben tampoco ser tóxicos. Finalmente, los materiales desorbentes deben ser fácilmente asequibles y, por lo tanto, de un coste razonable. Se ha encontrado que el agua satisface estos criterios y que es un material desorbente preferido para ser utilizado en el procedimiento de la invención.

Se puede emplear un aparato de ensayo dinámico para ensayar diversos adsorbentes con una mezcla de alimentación y un material desorbente particulares, para medir las características adsorbentes de capacidad de adsorción, selectividad y velocidad de intercambio. El aparato puede consistir en una cámara de adsorbente de un volumen de aproximadamente 70 cm^3 , que tenga porciones de entrada y de salida en extremos opuestos de la cámara. La cámara está contenida dentro de un medio de control de temperatura y, además, se utiliza un equipo de control de presión para hacer funcionar la cámara a una presión constante previamente determinada. En la conducción de salida de la cámara puede estar montado un equipo analítico cuantitativo y cualitativo, tales como refractómetros, polarímetros y cromatógrafos, y ser utilizados para detectar cuantitativamente o determinar cualitativamente uno o más componentes

de la corriente de efluente que sale de la cámara de adsorbente. Un ensayo pulsante, efectuado utilizando este aparato y el método general siguiente, se utiliza para determinar selectividades y otros datos para diversos sistemas adsorbentes. El adsorbente se carga o rellena hasta el equilibrio, con un material desorbente particular, haciendo pasar el material desorbente por la cámara de adsorbente. En un momento conveniente, un impulso de alimentación que contiene concentraciones conocidas de un trazador y de una cetosa o aldosa particular, o ambas, todo ello diluido en desorbente, se inyecta durante un espacio de tiempo de varios minutos. Se reanuda el flujo de desorbente y se eluyen el trazador y la cetosa y la aldosa, como en una operación cromatográfica líquido-sólido. El efluente puede ser analizado directamente en la línea de producción o, alternativamente, se pueden recoger muestras de efluente periódicamente y analizarlas después separadamente mediante un equipo analítico y desarrollar trazas de las envolventes o de los correspondientes máximos de componente.

De la información derivada del ensayo, se puede calcular el comportamiento del adsorbente en términos de volumen de huecos, volumen de retención para un componente de extracto o de refinado, selectividad para un componente en relación con el otro, y la velocidad de desorción de un componente de extracto por el desorbente. El volumen de retención de un componente de extracto o de refinado puede caracterizarse por la distancia entre el centro de la envolvente máxima de un componente de extracto o de refinado y la envolvente máxima del componente trazador o algún otro punto de referencia conocido. Se expresa en términos del

volumen, en centímetros cúbicos, de desorbente bombeado durante este intervalo de tiempo representado por la distancia entre envolventes máximas. La selectividad, (B), para un componente de extracto con respecto a un componente de refinado, puede caracterizarse por la relación de la distancia entre el centro de la envolvente máxima del componente de extracto y la envolvente máxima del trazador (u otro punto de referencia) y la correspondiente distancia entre el centro de la envolvente máxima del componente de refinado y la envolvente máxima del trazador. La velocidad de intercambio de un componente de extracto con el desorbente puede caracterizarse, generalmente, por la anchura de las envolventes máximas a una intensidad de la mitad. Cuanto más estrecha es la anchura del máximo, más rápida es la velocidad de desorción. La velocidad de desorción puede caracterizarse también por la distancia entre el centro de la envolvente máxima del trazador y la desaparición de un componente de extracto, que acaba de ser desorbido. Esta distancia es nuevamente el volumen de desorbente bombeado durante este intervalo de tiempo.

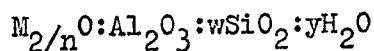
Para valorar adicionalmente los sistemas adsorbentes prometedores y para traducir este tipo de datos a un procedimiento de separación práctico, es necesario un ensayo real del mejor sistema en un dispositivo de contacto líquido-sólido en contracorriente, continuo. Los principios de funcionamiento generales de tal dispositivo han sido descritos previamente y se encuentran en la patente de Estados Unidos 2.985.589. Un aparato a escala de laboratorio específico, que utiliza estos principios, se describe en la patente de Estados Unidos 3.706.812.

Los adsorbentes a utilizar en el procedimiento de

esta invención, comprenderán aluminosilicatos cristalinos específicos o tamices moleculares. Los aluminosilicatos cristalinos particulares abarcados por la presente invención, incluyen estructuras de jaula de aluminosilicato cristalino, en las cuales los tetrahedros de alúmina y de sílice están conectados íntimamente, en una red tridimensional abierta, para formar estructuras tipo jaula con poros tipo ventana de un diámetro libre preferiblemente de aproximadamente 8 Å. Los tetrahedros están reticulados mediante la compartición de átomos de oxígeno, con los espacios entre los tetrahedros ocupados por moléculas de agua antes de la deshidratación parcial o total de esta zeolita. La deshidratación de la zeolita da como resultado cristales entrelazados con celdas que tienen dimensiones moleculares y, por lo tanto, los aluminosilicatos cristalinos se denominan con frecuencia "tamices moleculares".

En forma hidratada los aluminosilicatos cristalinos abarcan en general aquellas zeolitas representadas por la fórmula 1 siguiente:

Fórmula 1

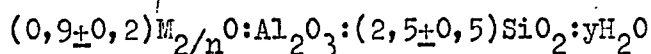


en la que "M" es un catión que equilibra la valencia eléctrica de los tetrahedros con centro de aluminio y a la que se hace referencia, en general, como un punto catiónico intercambiable, "n" representa la valencia del catión, "w" representa los moles de SiO₂, e "y" representa los moles de agua. El catión "M" generalizado puede ser monovalente,

divalente o trivalente, o mezclas de los mismos.

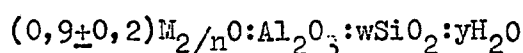
La zeolita X en la forma hidratada o parcialmente hidratada, puede representarse en términos de óxidos molares, como se muestra en la fórmula 2 siguiente:

Fórmula 2



en la que "M" representa por lo menos un catión que tiene una valencia no superior a 3, "n" representa la valencia de "M", e "y" es un valor de hasta aproximadamente 9, dependiendo de la identidad de "M" y del grado de hidratación del cristal. Como se indica en la fórmula 2, la relación molar de SiO_2/Al_2O_3 de la zeolita X, es de $2,5 \pm 0,5$. El catión "M" puede ser uno o más de varios cationes, tales como un catión hidrógeno, un catión de metal alcalino, o un catión de metal alcalinotérreo, u otros cationes seleccionados y, generalmente, se hace referencia a él como un punto catiónico intercambiable. Como se ha preparado inicialmente, el catión "M" es, por lo general, predominante sodio, y por lo tanto a la zeolita se hace referencia como una zeolita X sódica. La zeolita Y en la forma hidratada o parcialmente hidratada, puede ser representada de manera similar, en términos de óxidos molares, como en la fórmula 3 siguiente:

Fórmula 3



en la que "M" es por lo menos un catión que tiene una valencia no superior a 3, "n" representa la valencia de "M", "w" es un valor mayor de aproximadamente 3 hasta aproximadamente 6, e "y" es un valor de hasta aproximadamente 9, dependiendo de la identidad de "M" y del grado de hidratación del cristal. La relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para las zeolitas Y puede ser, por lo tanto, entre aproximadamente 3 y aproximadamente 6. Al igual que la zeolita X, el catión "M" puede ser uno o más de una diversidad de cationes, pero tal como la zeolita Y se prepara inicialmente, el catión "M" es también, por lo general, predominantemente sodio y, por lo tanto, se hace referencia a ella como una zeolita Y sódica.

Los cationes que ocupan puntos catiónicos intercambiables en la zeolita, pueden ser reemplazados por otros cationes por métodos muy conocidos de intercambio de iones, mediante los cuales los cationes sodio y cualesquiera cationes no sódicos, que pudieran estar ocupando puntos intercambiables en forma de impurezas en una zeolita X sódica o Y sódica, pueden reemplazarse parcialmente o esencialmente por completo, por otros cationes.

El término "material de base" tal como se utiliza aquí, hará referencia a un material que contiene zeolita X o Y, el cual puede ser utilizado para preparar los adsorbentes que han de ser empleados en el presente procedimiento. La zeolita estará presente típicamente en el material de base, en cantidades que oscilan entre aproximadamente 75% en peso y aproximadamente 98% en peso del material de base, con relación a la composición exenta de volátiles (composiciones después de la calcinación a 900°C).

El resto del material de base será generalmente material amorfo, tal como sílice, alúmina o mezclas de sílice-alúmina, o compuestos tales como arcillas. El material de base puede estar en forma de partículas tales como materiales extruidos, agregados, tabletas, macroesferas o gránulos, que tengan un margen de tamaños de partícula deseado. El adsorbente utilizado tendrá preferiblemente un margen de tamaños de partícula comprendido entre aproximadamente malla 16 y malla 40 (malla Standard U.S.). Ejemplos de tales materiales de base son los "tamices moleculares 13X" y "SK-40" (que pueden adquirirse en la Linde Company, Tonawanda, Nueva York). El primer material contiene zeolita X, mientras que el último material contiene zeolita Y.

Los adsorbentes preferidos para ser utilizados en el presente procedimiento, comprenden una zeolita X o Y, que contiene en los puntos catiónicos intercambiables, por lo menos un catión seleccionado del grupo consistente en amonio, y cationes de metales de los grupos IA y IIA de la Tabla Periódica de Elementos, y combinaciones de los mismos. Particularmente preferidos, debido a sus mayores selectidades para un monosacárido en relación con un oligosacárido, son las zeolitas X o Y, que contienen cationes bario en los puntos catiónicos intercambiables. Preferiblemente, las zeolitas X o Y serán intercambiadas esencialmente por completo con el catión o cationes seleccionados. Se considera que una zeolita es intercambiada esencialmente por completo, cuando el contenido residual del catión inicial es inferior a 2% en peso aproximadamente.

El adsorbente puede ser empleado en forma de un lecho fijo, compacto y denso, que es puesto alternativamen

te en contacto con la mezcla de alimentación y con materiales desorbentes. En la realización más sencilla de la invención, el adsorbente se emplea en forma de un solo lecho estático, en cuyo caso el procedimiento es solamente semicontinuo. En otra realización, se puede emplear un juego de dos o más lechos estáticos en un contacto de lecho fijo, con una valvulería apropiada, de tal manera que la mezcla de alimentación se hace pasar a través de uno o más lechos de adsorbente, mientras que los materiales desorbentes pueden hacerse pasar a través de uno o más de los otros lechos del juego. El flujo de mezcla de alimentación y de materiales desorbentes puede ser ascendente o descendente, y se puede utilizar cualquier aparato convencional empleado para el contacto fluido-sólido en lecho estático.

Se prefieren los sistemas de lecho móvil en contracorriente o de circulación en contracorriente con lecho móvil simulado. En los procedimientos de lecho móvil o de lecho móvil simulado, las operaciones de adsorción y de desorción tienen lugar de manera continua, lo que permite tanto la producción continua de una corriente de extracto y de una corriente de refinado, como el uso continuo de corrientes de alimentación y de desorbente. Una realización preferida de este procedimiento utiliza lo que se conoce en la técnica como el sistema de circulación en contracorriente en lecho móvil simulado. Los principios y la secuencia de funcionamiento de un sistema de circulación como éste, se describen en la patente de Estados Unidos 2.985.589. En tal sistema es el movimiento progresivo, o avance cíclico, de puntos de acceso de líquido múltiples descendiendo por una cámara adsorbente, lo que simula el movimiento as

— cendente de adsorbente contenido en la cámara. Usualmente, solamente cuatro de las conducciones de acceso son activas en cualquier momento: las conducciones de acceso de la co rriente de entrada de alimentación, de la corriente de en trada de desorbente, de la corriente de salida de refina- do, y de la corriente de salida de extracto. Coincidente con este movimiento ascendente simulado del adsorbente sól ido, es el movimiento del líquido que ocupa el volumen hueco del lecho empaquetado de adsorbente, de tal manera que se mantiene el contacto en contracorriente. Los puntos de acceso de líquido activos dividen eficazmente la cámara de adsorbente en zonas separadas, cada una de las cuales tiene una función diferente y, generalmente, es necesario uti lizar por lo menos tres zonas de operación separadas, sien- do la primera una zona de adsorción (localizada entre la corriente de entrada de alimentación y la corriente de sa lida de refinado), siendo la segunda una zona de purifica- ción, inmediatamente aguas arriba de la zona de adsorción (definida como el adsorbente entre la corriente de salida de extracto y la corriente de entrada de alimentación), y siendo la tercera la zona de desorción, que está inmedia- tamente aguas arriba de la zona de purificación (y compren- de el adsorbente entre la corriente de entrada de desorben- te y la corriente de salida del extracto).

En algunos casos, se puede utilizar una cuarta zona tampón, opcional, que comprende una porción de adsor- bente entre la corriente de salida de refinado y la corrien- te de entrada de desorbente.

El avance cíclico de las corrientes de entrada y de salida por el lecho fijo de adsorbente, puede efectuarse

mediante la utilización de un sistema distribuidor de válvulas o de una válvula de disco giratorio, en el cual las corrientes de entrada y de salida están conectadas a la válvula, y las conducciones a través de las cuales pasan las corrientes de entrada de alimentación, de salida de extracto, de entrada de desorbente y de salida de refinado, están avanzadas, en la misma dirección, en el lecho adsorbente. Tanto la disposición distribuidora como la válvula de disco son muy conocidas en la bibliografía.

Normalmente, la corriente de salida de extracto pasará al interior de medios de separación, en los que por lo menos una porción del material desorbente puede ser separada para producir un producto de extracto que contiene una concentración reducida de material desorbente, mientras que la corriente de salida de refinado se hará pasar también a unos medios de separación, en los que se separa por lo menos una porción del material desorbente para producir una corriente de desorbente, la cual puede ser utilizada de nuevo en el procedimiento, y un producto de refinado que contiene una concentración reducida de material desorbente. Los medios de separación serán típicamente una columna de fraccionamiento. La patente de Estados Unidos número 2.985.589, proporciona una explicación adicional del esquema de circulación del proceso en contracorriente, con lecho móvil simulado.

Para el presente procedimiento se prefiere el funcionamiento en fase líquida, debido a los requerimientos de temperaturas más bajas y debido a los mayores rendimientos de producto de extracto que pueden obtenerse en relación con el funcionamiento en fase de vapor. Las condi

ciones de adsorción incluyen preferiblemente una temperatura comprendida entre aproximadamente 20°C y 200°C, siendo la más preferida entre aproximadamente 20 y 100°C, y una presión comprendida entre aproximadamente la atmosférica y aproximadamente 35 atmósferas, siendo más preferida la presión entre aproximadamente la atmosférica y aproximadamente 18 atmósferas. Las condiciones de desorción incluirán preferiblemente los mismos márgenes de temperaturas y de presiones.

EJEMPLO

Los índices de selectividad de ocho adsorbentes, para la glucosa en relación con la maltosa, y para la fructosa en relación con la maltosa, se obtuvieron utilizando el aparato y el método de ensayo pulsante anteriormente descrito. De los ocho adsorbentes, dos comprendían zeolitas X y seis comprendían zeolitas Y. Los dos adsorbentes que comprendían zeolitas X, se prepararon mediante un intercambio iónico esencialmente completo de dos porciones de tamices moleculares Linde 13X con cationes K y Ba respectivamente, y los seis adsorbentes que comprendían zeolitas Y, se prepararon mediante un intercambio esencialmente completo de seis porciones de Linde SK-40 con cationes bario, estroncio, calcio, cesio, sodio y amonio respectivamente. Estos ocho adsorbentes se denominan en lo que sigue adsorbentes de zeolitas K-X, Ba-X, Ba-Y, Sr-Y, Ca-Y, Cs-Y, Na-Y y NH_4 -Y. Todos los adsorbentes tenían un margen de tamaños de partícula de aproximadamente malla U.S. 20-40. Los adsorbentes se ensayaron en una columna helicoidal de 70 cm³, mantenida a 55°C y a una presión mano

métrica de 3,5 atmósferas, y utilizando agua pura como material desorbente. La secuencia de operaciones para cada uno de los ensayos fue la siguiente. El desorbente (agua) se hizo pasar continuamente por la columna que contenía el adsorbente, a una velocidad espacial horaria de líquido nominal (LHSV) de aproximadamente 1,0. En un momento conveniente, se interrumpió la circulación de material desorbente, se inyectó en la columna una muestra de 4,7 cm³ de fructosa al 10% en agua, a través de un circuito de muestreo, y se reanudó la circulación de material desorbente. El azúcar emergente se detectó mediante un detector de refractómetro continuo, y se desarrolló una traza de envolvente máxima. De manera similar se hizo pasar otro impulso que contenía glucosa al 10% en agua, así como un tercer impulso de maltosa al 10% en agua. Así, para cada adsorbente ensayado se desarrollaron tres trazas máximas, una para la glucosa, una para la fructosa y una para la maltosa. Como parte del ensayo pulsante para cualquier adsorbente, el volumen hueco del adsorbente se determina usualmente mediante la inyección en el lecho de adsorbente de un impulso de alimentación que contiene un trazador, tal como una parafina, la cual queda casi totalmente sin adsorber por el adsorbente. Cuando se utiliza un trazador, el volumen de retención para un componente de extracto o de refinado, se calcula mediante la medición de la distancia desde el punto cero o el punto de referencia, hasta el punto medio del máximo de componente de extracto o de refinado, y restando la distancia que representa el volumen hueco del adsorbente obtenido midiendo la distancia desde el mismo punto de re-

**POOR
QUALITY**

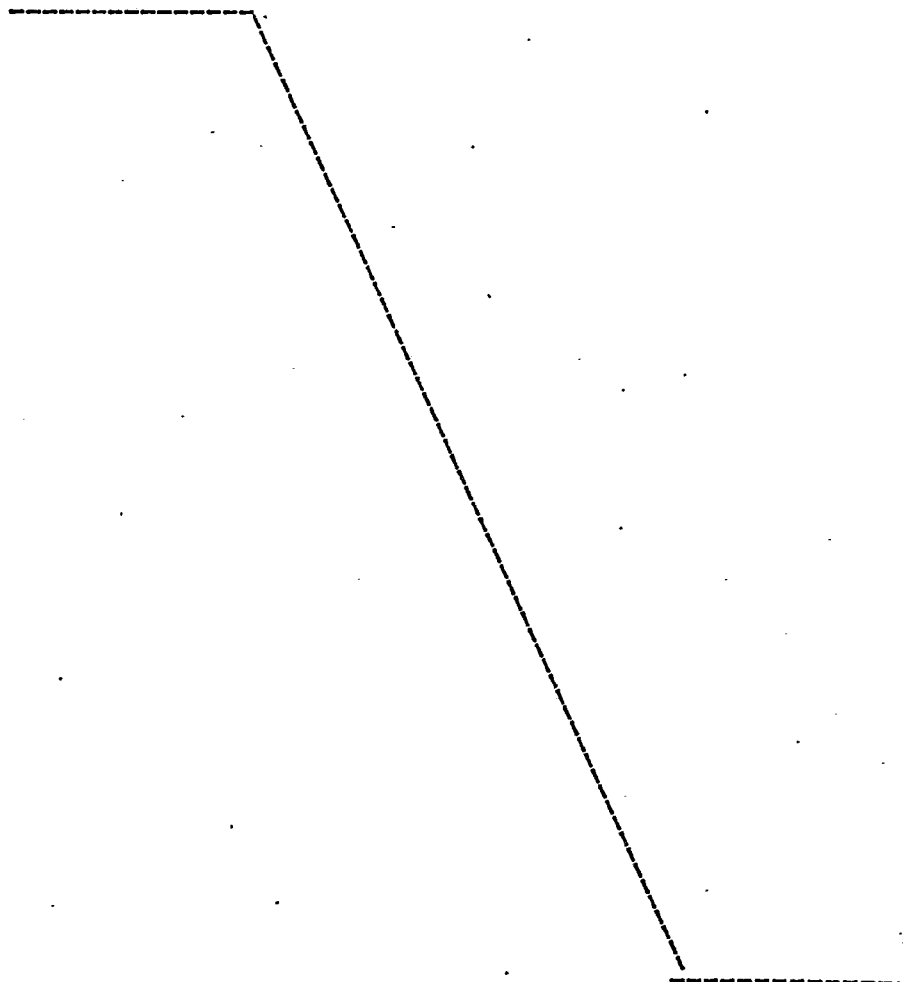
ferencia hasta el punto medio del máximo trazador. Las selectividades de un adsorbente para un componente en relación con otro, son los cocientes obtenidos por división de los respectivos volúmenes de retención que se obtuvieron de esta manera. Sin embargo, para el caso de este ejemplo, se encontró que la maltosa era en efecto un trazador, es decir que aquélla quedaba sin adsorber en la misma medida que cualquier componente trazador separado ensayado. Por lo tanto, los volúmenes de retención de componentes para los ensayos de este ejemplo, se calcularon midiendo las distancias desde el punto cero hasta los puntos medios de los respectivos máximos de componente, sin restar la distancia desde el mismo punto de referencia hasta un componente trazador que habría representado el volumen hueco de adsorbente. Los volúmenes de retención para los ensayos de este ejemplo se denominan, por lo tanto, "volúmenes de retención brutos o totales" y los índices de selectividad se calcularon utilizando los volúmenes de retención brutos determinados de esta manera. Por lo tanto, los "volúmenes de retención" y las "selectividades" se calculan a partir de los datos del ensayo pulsante, cuando se utiliza un componente trazador separado en el método de ensayo pulsante, y los "volúmenes de retención brutos" y los "índices de selectividad" se calculan a partir de los datos de ensayo pulsante, cuando no se utiliza ningún componente trazador en el método de ensayo pulsante. En la tabla Nº 1 siguiente se muestran los volúmenes de retención brutos y los índices de selectividad para los ensayos pulsantes:

Tabla No 1

VOLUMENES DE RETENCION BRUTOS E INDICES DE SELECTIVIDAD PARA DIVERSOS ADSORBENTES PARA LA
 GLUCOSA Y LA FRUCTOSA CON RELACION A LA MALTOSA

Ensayo	Adsorbente	Volumenes de retención brutos		Indices de selectividad	
		Glucosa	Fructuosa	Glucosa/maltosa	Fructosa/maltosa
1	K-X	36,7	31,0	1,23	1,04
2	Ba-X	56,4	68,3	1,19	1,43
3	Ba-Y	56,6	68,8	1,15	1,40
4	Sr-Y	55,5	68,8	1,09	1,35
5	Ca-Y	51,8	64,4	1,06	1,32
6	Cs-Y	53,9	54,7	1,10	1,12
7	Na-Y	53,2	56,8	1,01	1,08
8	NH ₄ -Y	51,8	58,9	1,06	1,21

Como todos los índices de selectividad de la totalidad de los ocho ensayos son mayores de 1,0, estos ensayos pulsantes ilustran la aptitud de estos adsorbentes para adsorber preferentemente, en presencia de agua como material desorbente, un monosacárido con respecto a un oligosacárido, haciendo así posible el presente procedimiento. Los mayores índices de selectividad se obtuvieron en los ensayos 2 y 3 con los adsorbentes de zeolita Ba-X y Ba-Y respectivamente, ilustrándose así la razón por la que estos adsorbentes son preferidos para ser utilizados en el presente procedimiento. Los índices de selectividad más bajos se obtuvieron en el Ensayo 7, con el adsorbente de zeolita Na-Y.




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:

1ª.- Un procedimiento para separar un monosacárido de una mezcla que comprende un monosacárido y un oligosacárido, procedimiento que comprende poner en contacto dicha mezcla, en condiciones de adsorción, con un adsorbente que comprende una zeolita X ó Y, adsorbiendo de este modo, selectivamente, dicho monosacárido y recuperando, después, dicho monosacárido.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho adsorbente contiene en los puntos catiónicos intercambiables, por lo menos un catión seleccionado del grupo consistente en amonio y cationes de metales de los grupos IA y IIA de la Tabla Periódica de Elementos, y combinaciones de los mismos.

3ª.- El procedimiento de las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado además por las operaciones de: a) poner en contacto dicha mezcla, en condiciones de adsorción, con un adsorbente que comprende una zeolita X ó Y, que contiene en los puntos catiónicos intercambiables, por lo menos un catión seleccionado del grupo consistente en amonio y cationes de metales de los grupos IA y IIA de la Tabla Periódica de Elementos y combinaciones de los mis-



mos, para de este modo adsorber selectivamente dicho monosacárido; b) separar del adsorbente una corriente de refi-
nado que comprende dicho oligosacárido; c) poner en con-
tacto dicho adsorbente, en condiciones de desorción, con
un material desorbente, para llevar a efecto la desorción
de dicho monosacárido desde dicho adsorbente; y d) separar
de dicho adsorbente una corriente de extracto que compren-
de dicho monosacárido.

4ª.- El procedimiento de cualquiera de las rei-
vindicações 1ª a 3ª, caracterizado además porque dicho
adsorbente contiene cationes bario en los puntos catióni-
cos intercambiables.

5ª.- El procedimiento de cualquiera de las rei-
vindicações 1ª a 4ª, caracterizado además porque dichas
condiciones de adsorción incluyen una temperatura dentro
del margen de aproximadamente 20°C a aproximadamente 200°C
y una presión dentro del margen de aproximadamente la at-
mosférica hasta aproximadamente 35 atmósferas.


6ª.- El procedimiento de cualquiera de las rei-
vindicações 1ª a 5ª, caracterizado además porque se efec-
túa en fase líquida.

7ª.- El procedimiento de cualquiera de las rei-
vindicações 1ª a 6ª, caracterizado además porque dicho
monosacárido comprende una cetohehexosa.

8ª.- El procedimiento de la reivindicación 7ª,
caracterizado además porque dicha cetohehexosa es fructosa.

9ª.- El procedimiento de cualquiera de las rei-
vindicações 1ª a 8ª, caracterizado además porque dicho
monosacárido comprende una aldohexosa.

10ª.- El procedimiento de la reivindicación 9ª,



caracterizado además porque dicha aldehexosa es glucosa.

11ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado además porque dicho oligosacárido comprende un disacárido.

12ª.- El procedimiento de la reivindicación 11ª caracterizado además porque dicho disacárido es maltosa.

13ª.- El procedimiento de la reivindicación 11ª, caracterizado además porque dicho disacárido es sacarosa.

14ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado además porque dicho monosacárido se recupera de dicho adsorbente, por desorción con agua.

15ª.- Un procedimiento para separar un monosacárido de una mezcla que comprende un monosacárido y un oligosacárido.

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

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

Madrid, 30. SET. 1977

P.A.

Oscar de Elizaburu
Per Poder

EBL.