

77337



MEMÓRIA DESCRITIVA DO INVENTO  
para

"PROCESSO PARA A SEPARAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DE  
INOSITOL E/OU SORBITOL POR ADSORÇÃO  
SELECTIVA POR PENEIROS MOLECULARES  
DE ZEOLITE"  
que apresenta

UNION CARBIDE CORPORATION, norte-americana,  
(Estado de Nova Iorque), industrial, com  
sede em Old Ridgebury Road, Danbury,  
Estado de Connecticut 06817,  
Estados Unidos da América

RESUMO

A presente invenção refere-se a um processo para a separação em fase líquida de inositol e/ou sorbitol que compreende a sua adsorção selectiva por certos tipos de peneiros moleculares de zeolite. O processo é especialmente útil para separar inositol de soluções aquosas que o contêm, usando adsorventes de zeolite do tipo X e do tipo Y cujos catiões são Na, Ca ou Ba.

ENQUADRAMENTO GERAL DA INVENÇÃO

Campo da invenção

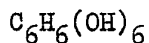
A presente invenção refere-se a um processo para a separação em fase líquida de inositol e/ou sorbitol a partir de misturas que contêm estes compostos. Mais particularmente e de acordo com uma forma de realização preferida, a presente invenção refere-se a essa separação por adsorção selectiva por



certos tipos de peneiros moleculares de zeolite.

#### Descrição da Técnica Anterior

Tanto o inositol como o sorbitol são álcoois de açúcar que têm um valor comercial maior do que o dos açúcares comuns. Inositol é um nome genérico para uma família de ciclo-hexano-hexóis (hexa-hidroxi-ciclo-hexanos) de fórmula

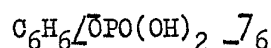


de que há nove estéreo-isómeros possíveis. Destas formas isoméricas possíveis, há uma que ocorre de maneira predominante na natureza e é conhecida por vários nomes incluindo meso-inositol, mio-inositol, i-inositol, inosite, dambose, açúcar de carne ou açúcar dos músculos. O mio-inositol é um composto comercialmente importante e tem um certo número de actividades fisiológicas. É um membro do complexo da Vitamina-B, no qual possui a actividade de ser factor de crescimento para certos animais e microrganismos. É também um factor na regulação do metabolismo da gordura e colesterol em animais superiores. Apenas por uma questão de conveniência, o mio-inositol será designado na presente memória descritiva simplesmente como inositol. Além disso, muito embora a presente invenção se tenha verificado ser útil para a separação do mio-inositol, espera-se que se possam separar pelo mesmo processo outros isómeros do inositol, além do mio-inositol. Para uma descrição mais completa do inositol e das suas propriedades veja-se Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk-Othmer, 2ª. Edição, Volume 11, (1966), pág. 673-676.

Tanto quanto a Requerente sabe, não se conhece qualquer processo comercial para a produção do inositol por síntese. No entanto, como existe em larga extensão nas células vivas, é possível extrair o inositol de plantas. O inositol existe na forma livre em muitos frutos; por exemplo, cerca de 8 % em peso dos hidratos de carbono solúveis existentes nas cascas de amêndoas e cerca de 1,2 % em peso dos frutos de loran-taceno é inositol. O inositol também existe sob a forma de hexafosfato (isto é, de ácido fítico) nas sementes de muitas plantas. Por exemplo, cerca de 2 % em peso dos sólidos de "água de



maceração" de milho (subproduto do processamento do milho por via húmida) é ácido fítico e o inositol é correntemente produzido à escala comercial a partir dessa água de maceração do milho. Especificamente, o ácido fítico, que tem a seguinte composição (como ácido)



é primeiramente precipitado sob a forma de sal de cálcio/magnésio. O sal é hidrolisado com obtenção de fosfato inorgânico e de inositol, sendo o fosfato inorgânico separado por precipitação e o inositol recuperado por cristalização repetida. Este processo é caro e oneroso, envolvendo a digestão a 100-200°C no seio de ácidos ou de bases, etc..

O sorbitol pode preparar-se por redução de açúcares e é um álcool polifuncional importante do ponto de vista comercial sob a sua forma pura. O sorbitol tem muitas aplicações, por exemplo, é usado como agente humidificante em cosméticos ou pode ser usado para fabricar poliésteres que são úteis nos plásticos.

O Pedido de Patente copendente com o Número de Série 329 608, depositado em 10 de Dezembro de 1981 (D-13 261) pela Requerente refere um processo para a separação em fase líquida de sorbitol e manitol por adsorção selectiva por certos tipos de peneiros moleculares de zeolite. Especificamente, a Tabela II da página 7 indica a selectividade em relação ao sorbitol de diversas formas catiónicas de zeolite do tipo X e do tipo Y.

#### SUMARIO DA INVENÇÃO

A presente invenção, nos seus aspectos mais vastos, refere-se a um processo para a separação em fase líquida de inositol e/ou de sorbitol a partir de soluções que contêm os mesmos por adsorção selectiva por meio de peneiros moleculares de zeolite do tipo X ou do tipo Y com os catiões permutados. O processo em geral compreende fazer contactar a solução a uma pressão suficiente para manter o sistema em fase líquida com uma composição adsorvente que compreende pelo menos



uma zeolite de aluminossilicato cristalino escolhida do conjunto que consiste em zeolites do tipo X e zeolites do tipo Y, em que os catiões da zeolite são escolhidos do conjunto que consiste em sódio, bário e cálcio, de maneira a adsorver selectivamente inositol e/ou sorbitol; retirar a porção não adsorvida da solução do contacto com o adsorvente; e desadsorver o adsorvido deste fazendo-o contactar com um agente desadsorvente e se recuperar o inositol e/ou sorbitol desadsorvido.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 representa uma curva de eluição duma mistura de açúcares e de açúcar-álcoois em que o adsorvente é uma zeolite do tipo Y substituída por sódio.

As Figuras 2 - 4 representam curvas de eluição da mesma mistura de açúcar / açúcar-álcool em que os adsorventes usados são, respectivamente, adsorventes substituídos por bário e adsorventes de zeolite do tipo X substituída por bário e substituída por sódio.

A Figura 5 representa o diagrama de um método em que se pode empregar o processo de acordo com a presente invenção.

#### DESCRIÇÃO DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

A presente invenção proporciona um processo para a separação em fase líquida de inositol e/ou sorbitol de soluções de alimentação que os contêm. A solução de alimentação pode, por exemplo, ser uma mistura de açúcares e/ou de açúcar-álcoois tal como o extracto líquido de fruta; ou a alimentação pode compreender uma mistura de apenas açúcar-álcoois ou uma mistura de inositol e/ou de sorbitol com outros hidratos de carbono. O dissolvente usado para preparar a solução de alimentação não é um factor crítico e pode ser qualquer substância que tem uma capacidade razoável para dissolver as espécies de hidratos de carbono envolvidas, é um líquido e é quimicamente inerte em relação ao adsorvente e aos compostos essenciais do soluto sob as condições de adsorção impostas para se reali-



zar o processo de separação. A água é o dissolvente preferido mas pode-se empregar também álcoois, cetonas, ésteres e semelhantes.

Os presentes inventores foram informados sobre a existência dum processo proposto que, em parte, aplica os aspectos de adsorção selectiva da presente invenção para recuperar inositol de cascas de amêndoas mediante o tratamento de um seu extracto aquoso. Como o inositol pode constituir tanto como 8 por cento em peso dos hidratos de carbono solúveis existentes nas cascas de amêndoas, um seu extracto aquoso que também contém quantidades significativas de sorbitol, sacarose, glucose e frutose é o material de alimentação preferido para utilização no processo de acordo com a presente invenção quando o agente adsorvente tem uma preferência acentuada pelo inositol ou pelo sorbitol. Muito embora a presente invenção seja genérica em relação aos materiais de alimentação que pode ser apropriadamente tratados, a forma de realização específica que utiliza o extracto das cascas de amêndoa não pertence portanto ao âmbito da presente invenção.

Os hidratos de carbono que, juntamente com o inositol e/ou com o sorbitol, constituem as soluções apropriadamente tratadas usando o presente processo são bem conhecidos na técnica; são quaisquer monossacaridos, dissacaridos e mesmo polissacaridos bem conhecidos, dos quais são representativos lactose, maltose, sacarose, manose, galactose, alulose, frutose, sorbose e amido. Outros açúcar-álcoois tais como manitol, xilitol, ribitol e iditol podem também estar presentes e são considerados como hidratos de carbono para as finalidades da presente invenção mas não são, falando rigorosamente, hidratos de carbono verdadeiros.

Os peneiros moleculares de zeolite (daqui para diante designados "zeolites" na presente memória descritiva) são aluminossilicatos cristalinos que têm uma estrutura tridimensional e contêm catiões permutáveis. O número de catiões por célula unitária é determinado pela sua proporção sílica para alumina e os catiões estão distribuídos nos canais da estrutura da zeolite. As moléculas de hidratos de carbono podem-se difundir para dentro dos canais da zeolite e então interagir com o catião e ser adsorvidos junto dos catiões. Os catiões são, por sua vez, atraídos pela estrutura de aluminossilicato que é um



anião gigantesco multiplamente carregado. A selectividade de adsorção da zeolite depende da acção concertada da intensidade do campo electrostático, raio do catião, tamanho do canal, forma e da densidade e distribuição espacial dos catiões. Como os efeitos estéricos desempenham um papel importante, a selectividade de adsorção das zeolites é altamente imprevisível.

A Requerente descobriu que, embora a maior parte das zeolites não adsorvam inositol, as zeolites NaX, BaX e BaY adsorvem inositol de maneira particularmente intensa, de maneira substancialmente mais intensa do que a sacarose, frutose, glucose ou sorbitol. Por conseguinte, são particularmente apropriadas para a recuperação do inositol. A Requerente descobriu também que as zeolites CaX e CaY têm diferentes selectividades de adsorção para os cinco hidratos de carbono acima mencionados mas o sorbitol e não o inositol é que é o composto mais intensamente adsorvido. O CaX tem a seguinte sequência de selectividade: sorbitol > inositol > frutose > glucose > sacarose.

A CaY tem a seguinte sequência de selectividade sorbitol > inositol  $\approx$  frutose > glucose > sacarose. As selectividades distintivas de CaX permitem que o agente adsorvente seja usado para isolar tanto o sorbitol como o inositol dos outros três compostos por eluição cromatográfica. No entanto, muito embora a CaY em si próprio possa ser usada para separar sorbitol, ela não consegue isolar facilmente o inositol numa forma pura. Tem de ser usada juntamente com outro agente adsorvente que possa separar inositol de frutose.

A zeolite Y e o método para a sua fabricação são descritos pormenorizadamente na Patente dos Estados Unidos Nº. 3 130 007, concedida em 21 de Abril de 1954 a D. W. Breck. A zeolite X e o método para a sua fabricação são descritos pormenorizadamente na Patente dos Estados Unidos Nº. 2 882 244, concedida em 14 de Abril de 1959 a R. M. Milton. As memórias descritivas de ambas estas patentes são incorporadas aqui a título de referência.

As zeolites de tipo X e de tipo Y úteis de acordo com a presente invenção são aquelas cujos catiões zeolíticos são predominantemente sódio, bário ou cálcio; quer dizer, estas zeolites podem conter uma quantidade mínima de um outro catião desde que a zeolite seja capaz de efectuar a separação pretendida. Por exemplo, as zeolites permutadas por cálcio ou



bário podem preparar-se a partir duma zeolite permutada por sódio usando técnicas conhecidas e o produto pode conter uma pequena quantidade de sódio e ainda ser útil de acordo com a presente invenção. De maneira semelhante, podem-se adicionar outros catiões como por exemplo potássio, às zeolites em pequenas quantidades ou eles estarem presentes como impurezas sem afectarem de maneira adversa a utilidade destas zeolites na presente invenção. Mais especificamente, prefere-se que, pelo menos, cerca de 50 % e, mais preferivelmente ainda, que cerca de 70 %, numa base equivalente da carga, dos tetraedros de  $AlO_4$  da zeolite do tipo X ou do tipo Y estejam electrovalentemente satisfeitos com o catião especificado.

As afinidades de adsorção das várias zeolites para os diferentes hidratos de carbono foram determinadas por um "ensaio de impulso". Este ensaio consistiu em encher uma coluna com a zeolite apropriada, colocá-la num bloco aquecedor para manter a temperatura constante e eluir soluções através da coluna com água para determinar o volume de retenção do soluto. O volume de retenção do soluto é definido como o volume de eluição menos o "volume de vazios". O "volume de vazios" é o volume de dissolvente necessário para eluir um soluto não adsorvente através da coluna. Para determinar o volume de vazios escolheu-se como soluto um polímero solúvel de frutose e inulina que é demasiadamente grande para ser adsorvido pelo interior dos poros da zeolite. Determinou-se em primeiro lugar o volume de eluição da inulina. Determinou-se depois os volumes de eluição dos cinco hidratos de carbono acima identificados sob condições experimentais semelhantes. Os volumes de retenção foram calculados e estão reunidos na Tabela I. A partir dos dados dos volumes de retenção, calcularam-se os factores de separação (S.F.) seguintes

Inositol	(isto é, S.F. I/G),	Inositol	(isto é, S.F. I/G),
Glucose		Frutose	
Inositol	(isto é, S.F. I/Sa) e	Inositol	(isto é, S.F. I/So)
Sacarose		Sorbitol	

de acordo com a seguinte equação típica:



$$S.F. \frac{I}{G} = \frac{\text{Inositol}}{\text{Glucose}} = \frac{\text{volume de retenção para o pico do inositol}}{\text{volume de retenção para o pico da glucose}}$$

Um factor  $S.F. \frac{I}{G}$  maior do que a unidade indica que o agente adsorvente particular era selectivo para o inositol relativamente à glucose e, semelhantemente, para os outros factores de separação indicados na Tabela II. Os valores dos factores de separação calculados de acordo com o método acima mencionado encontram-se reunidos na Tabela II.



TABELA I

VOLUMES DE RETENÇÃO DE HIDRATOS DE CARBONO CORRIGIDOS (em ml)

Dimensões da coluna: 40 cm x 7,6 mm de diâmetro interno (15,75 polegadas x 0,30 polegada)

Velocidade de escoamento: 2,2 cm por minuto (0,53 gpm/ft<sup>2</sup>)

Temperatura: 71,1°C (160°F)

Forma da zeolite: pó

Hidratos de carbono

Zeolite	Proporção molar	Inulina	Glucose	Frutose	Sacarose	Sorbitol	Inositol	Manitol
NaX	2,5	-0-	2,7	3,1	0,9	2,2	8,7	2,2
NaY	5,0	-0-	1,7	2,6	1,6	1,9	2,9	1,8
CaX	2,5	-0-	0,3	1,9	<0,2	12,8	5,2	13,0
CaY	5,0	-0-	1,7	7,3	0,2	27,0	6,7	20,9
BaX	2,5	-0-	3,6	7,4	0,3	22,0	34,6	10,5
Bay*	5,0	-0-	5,0	6,2	2,1	12,3	28,1	14,6
NaY	3,7	-0-	1,7	1,5	0,2	<0,2	4,0	1,3

\* A zeolite Bay estava sob a forma de 30 x 50 malha



TABELA II

Zeolite	Proporção molar	FACTORES DE SEPARAÇÃO DE HIDRATOS DE CARBONO					
		inositol	inositol	inositol	inositol	inositol	inositol
		$\alpha$ Glucose	$\alpha$ Fructose	$\alpha$ Sacarose	$\alpha$ Sorbitol	$\alpha$ Manitol	
NaX	2,5	3,2	2,8	9,7	4,0	4,0	
CaX	2,5	17,3	2,7	> 26	0,4	0,4	
CaY	5,0	3,9	0,9	33,5	0,2	0,3	
BaX	2,5	9,6	4,7	115,0	1,6	3,3	
BaY	5,0	5,6	4,4	13,4	2,3	1,9	
NaY	5,0	1,7	1,1	1,8	1,5	1,6	
NaY	3,7	2,4	2,7	20	> 20	3,1	

Por meio duma técnica semelhante, obtiveram-se os volumes de retenção e os factores de separação para o inositol e vários hidratos de carbono usando uma zeolite NaX (proporção molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 2,5) e os resultados obtidos encontram-se reunidos na Tabela III seguinte:

TABELA III

Volumes de Retenção Corrigidos e Factores de Separação de NaX

Dimensões da coluna: 40 cm x 7,6 mm de diâmetro interno (15,75 polegadas x 0,30 polegada)

Velocidade de escoamento: 2,2 cm por minuto (0,53 gpm/ft<sup>2</sup>)

Temperatura: 71,1° (160°F)

Forma da zeolite: pó

Hidrato de carbono	Volume de retenção corrigido (em ml)	$\alpha$ Inositol Hidrato de carbono
Inulina	0,0	-
L-Arabinose	2,0	4,4
D-Galactose	1,0	8,7
D-Manose	1,5	5,8
D-Ribose	0,0	>43,0
D-Xilose	1,0	8,7
D-Celobiose	0,0	>43,0
D-Rafinose	1,2	7,3
D-Xilitol	2,2	4,0
Inositol	8,7	1,0

Para efectuar a separação de inositol e/ou sorbitol dos outros hidratos de carbono em soluções pelo processo de acordo com a presente invenção, carrega-se preferencialmente um leito de adsorvente de zeolite sólida com produtos adsorvidos, retira-se a mistura não adsorvida ou refinada do leito de adsorvente e desadsorve-se o inositol e/ou sorbitol adsorvidos pela zeolite adsorvente por meio de um desadsorvente. O



agente adsorvente pode, caso se pretenda, ser contido num único leito, numa pluralidade de leitos em que se utilizam as técnicas convencionais de operação de leito oscilante ou num tipo de aparelho de leito móvel simulado em contracorrente, dependendo da zeolite e de qual de entre inositol e/ou sorbitol se está a adsorver. Assim, pode-se empregar um método de eluição cromatográfico (tal como o que se descreve na Patente dos Estados Unidos Nº. 3 928 193, cuja memória descritiva se considera incorporada aqui como referência) para recuperar cada um dos cinco hidratos de carbono acima identificados sob a forma pura, incluindo o inositol. Como zeolite adsorvente, pode-se usar BaY, NaX e CaX. A CaX não pode ser usada sozinha porquanto a separação inositol/frutose se tem de efectuar por meio de um segundo leito que pode conter qualquer de entre CaX, NaX, BaX ou BaY.

Com base nos dados das Tabelas I e II, prefere-se geralmente que as formas de sódio das zeolites X e Y tenham uma proporção sílica para alumina mais pequena visto essas zeolites permitirem geralmente que se consigam maiores factores de separação.

Um método preferível para realizar o processo de acordo com a presente invenção na prática é a separação por coluna cromatográfica. Neste método, injecta-se solução de alimentação durante um curto intervalo de tempo no topo de uma coluna e elui-se para baixo através da coluna, com água. À medida que a mistura passa através da coluna, a separação cromatográfica origina uma zona cada vez mais enriquecida no hidrato de carbono adsorvido. O grau de separação aumenta à medida que a mistura passa mais para baixo através da coluna até se atingir o grau de separação pretendido. Neste momento, o efluente da coluna pode ser primeiro desviado para um recipiente que recolhe um produto puro. Em seguida, durante o período de tempo em que há uma mistura de hidratos de carbono a sair da coluna, o efluente pode ser dirigido para um "recipiente para produto misturado". Depois, quando a zona de hidrato de carbono adsorvido emerge da extremidade da coluna, o efluente pode ser dirigido para um recipiente para aquele produto.

Assim que as bandas cromatográficas tiverem passado uma distância suficiente através da coluna, introduz-se na entrada da coluna uma nova carga e repete-se o ciclo de todo



o processo. A mistura que sai da extremidade da coluna entre os instantes do aparecimento das frações puras é reciclado para trás para a alimentação e passado de novo através da coluna, até à extinção.

O grau de separação dos picos à medida que passam através desta coluna cromatográfica aumentará quando o comprimento da coluna aumenta. Portanto, pode-se projectar uma coluna com um comprimento suficiente para se obter qualquer grau de separação dos dois componentes um do outro que se pretenda.

Por consequência, é também possível operar esse processo de modo que não envolva essencialmente a recirculação de uma mistura não separada para trás para a alimentação. No entanto, se forem necessárias elevadas purezas, um tão grande grau de separação pode necessitar uma coluna excepcionalmente comprida. Além disso, à medida que os componentes são eluídos através da coluna, as suas concentrações médias declinam gradualmente. No caso dos hidratos de carbono serem eluídos com água, isso significa que as correntes de produto se deluirão crescentemente com água. Portanto, é muito provável que um processo óptimo (para conseguir elevados graus de pureza dos componentes compreenda o uso de uma coluna muito mais curta (do que a que seria necessária para a completa separação dos picos) e também envolva a separação da parte do efluente que contém a mistura de picos e a sua recirculação para a alimentação, como se referiu acima.

É também possível usar NaX, BaX e BaY num processo de leito móvel simulado (por exemplo, como se descreveu na Patente dos Estados Unidos Nº. 2 985 589, cuja memória descritiva se incorpora aqui como referência). No entanto, é impossível usar-se CaX ou CaY sozinhos num processo de leito móvel simulado de andar único para produzir inositol quando se encontra presente também sorbitol porque, para um tal processo, só se pode obter na forma pura o adsorvente menos intensamente adsorvido ou o mais fortemente adsorvido. No entanto, é possível conceber um processo em dois andares usando, por exemplo, CaX no primeiro andar para separar (inositol + sorbitol) numa fracção de (sacarose + frutose + glucose) e, em seguida, usar CaY no segundo andar para separar inositol de sorbitol.

Na operação de uma técnica de leito móvel simulado,



a escolha de um agente ou fluído (dissolvente) desadsorvente tem de ter em conta a necessidade de que ele seja capaz de deslocar facilmente o hidrato de carbono adsorvido do leito de adsorvente e também que o hidrato de carbono da mistura de alimentação seja capaz de deslocar o agente de desadsorção adsorvido de um andar de adsorção prévia. Além disso, o agente de desadsorção empregado deve ser facilmente separável da mistura com os componentes de hidratos de carbono da alimentação. Portanto, prevê-se que se use um agente de desadsorção que tem características que permitem que ele seja facilmente fraccionado do hidrato de carbono. Por exemplo, devem-se usar agentes de desadsorção tais como álcoois, cetonas, água, suas misturas, misturas de álcoois e de água, particularmente, metanol e etanol, etc.. O agente desadsorvente preferido é a água.

BaX e BaY são adsorventes muito fortes para o inositol, o que as torna particularmente apropriadas para empregar na recuperação de inositol nos casos em que o inositol é um componente relativamente pouco abundante na mistura e a sua concentração é pequena. Esta forte afinidade significa uma alta capacidade de adsorção, mesmo a baixas concentrações. No entanto, a intensa afinidade também significa uma larga frente de desadsorção. Neste caso, podem ser muito conveniente do ponto de vista económico usar um processo de adsorção / desadsorção em leito fixo. Neste tipo de processo, deixa-se que a alimentação se escoe através do leito até que a maior parte do leito fique saturada com inositol. Em seguida, o leito é desadsorvido. Colecta-se a fracção de efluente que contém o inositol puro e recircula-se a fracção que contém inositol contaminado.

São possíveis várias modificações deste processo que serão óbvias para os peritos no assunto. Por exemplo, depois de se carregar o leito de BaX ou de BaY até perto do ponto em que o inositol começa a romper as ligações e a aparecer no efluente, a alimentação pode passar a constituir uma cocorrente de inositol puro em água, que pode ser feita passar através do leito para deslocar os componentes de inositol do adsorvente e dos espaços vazios existentes no leito. Quando estes componentes diferentes de inositol tiverem sido adequadamente deslocados do leito, este pode ser desadsorvido em contracorrente com água para recuperar o inositol do adsorvente



e dos vazios. Este tipo de ciclo de carregamento de leito / purga dos coprodutos / desadsorção em contracorrente pode ser particularmente interessante quando o inositol se encontra presente em pequenas concentrações e se pretende recuperá-lo com maiores níveis de pureza.

A NaX é também um adsorvente particularmente apropriado para a recuperação do inositol por causa da sua invulgarmente elevada selectividade em relação ao inositol. Muito embora a sua capacidade de adsorção não seja tão elevada como a da BaX e BaY, a desadsorção do inositol de NaX é mais rápida do que de BaX e de BaY. Assim, a NaX pode ser usada para um processo de separação que tenha um tempo do ciclo mais curto do que BaX e BaY e é apropriada para os processos tanto de leito fixo como de leito móvel simulado.

Muito embora seja possível utilizar os cristais de zeolite adsorvente activada sob uma forma não aglomerada, é geralmente mais exequível, particularmente quando o processo envolve o uso de um leito de adsorção fixo, aglomerar os cristais em partículas de maiores dimensões para diminuir a perda de carga do sistema. O agente aglomerante particular e a maneira de proceder empregado na aglomeração não são factores críticos mas é importante que o agente de ligação seja o mais possível inerte em relação aos hidratos de carbono que estão a ser adsorvidos e ao agente de desadsorção. As proporções de zeolite para agente ligante encontram-se vantajosamente compreendidas dentro do intervalo de 4 a 20 partes de zeolite por parte de agente ligante numa base de peso anidro.

A temperatura à qual se deve realizar a operação de adsorção do processo deve estar compreendida entre cerca de 0 e 150°C. Quando a temperatura aumenta, atinge-se a temperatura à qual o agente de desadsorção entra em ebulição. Preferivelmente, a operação de adsorção deve realizar-se a uma temperatura compreendida entre cerca de 15°C e cerca de 100°C. As condições de pressão devem ser mantidas de maneira a conservar o sistema em fase líquida. As temperaturas elevadas do processo desnecessariamente necessitam a utilização de aparelhagem sob alta pressão e aumentam o custo do processo.

Outro método para realizar na prática o processo de acordo com a presente invenção é representado no desenho da Figura 5. Neste método, um certo número de leitos fixos são li-



gados uns aos outros por condutas que são ligadas a uma válvula especial (por exemplo, do tipo descrito na Patente dos Estados Unidos Nº. 2 985 589). A válvula sequencialmente move a alimentação líquida e os pontos de extracção do produto para posições diferentes em volta de um arranjo dos leitos fixos individuais de tal maneira que se simule o movimento em contracorrente do adsorvente. Este processo é apropriado para as separações binárias.

Nos desenhos, a Figura 5 representa um hipotético diagrama de fluxo em contracorrente de leito móvel envolvido na realização prática de uma forma de realização típica do processo de acordo com a presente invenção. Fazendo referência ao desenho, compreende-se que, enquanto as entradas e saídas de correntes líquidas são representadas como sendo fixas e a massa adsorvente é representada como se movendo em relação de contracorrente com a alimentação e o material desadsorvente, esta representação destina-se primariamente a facilitar a descrição do funcionamento do sistema. Na prática, a massa adsorvente está geralmente num leito fixo com as entradas e as saídas de correntes líquidas a deslocarem-se umas em relação às outras. De acordo com isso, um material de alimentação é introduzido dentro do sistema através da tubagem 10 para o leito adsorvente 12 que contém partículas de zeolite adsorvente em trânsito para baixo através delas. A temperatura é igual a 70°C ao longo de todo o sistema e a pressão é substancialmente a pressão atmosférica. O componente ou os componentes do material de alimentação são adsorvidos preferencialmente nas partículas de zeolite que se movem através do leito 12 e o refinado é arrastado pela corrente líquida de água que actua como agente desadsorvente que sai do leito 12 através da tubagem 14 e a sua maior parte é extraída através da tubagem 16 e alimentada ao dispositivo de evaporação 18 no qual a mistura é fraccionada e o refinado concentrado é descarregado através da tubagem 20. A água que actua como agente desadsorvente sai do dispositivo de evaporação 18 através da tubagem 22 e é alimentada à tubagem 24 através da qual é misturada com agente desadsorvente adicional que sai do leito adsorvente 26 e é recirculado para o fundo do leito adsorvente 30. A zeolite que possui os hidratos de carbono adsorvidos passa para baixo através da tubagem 44 para o leito 30 no qual é contactado em contracorrente com o agente desadsorvente reciclado o qual efectivamente desadsorve o hi-





drato de carbono antes de o adsorvente passar através do leito 30 e entrar na tubagem 32 através da qual é reciclado para a parte superior do leito de adsorvente 26. O agente desadsorvente e o hidrato de carbono deadsorvido saem do leito 30 através da tubagem 34. Uma parte desta mistura líquida é desviada através da tubagem 36 por meio da qual passa o dispositivo de evaporação 38 e a parte restante passa para cima através do leito adsorvente 12 para posterior tratamento como se descreveu anteriormente na presente memória descritiva. No dispositivo de evaporação 38, o agente desadsorvente e o hidrato de carbono são fraccionados e o hidrato de carbono produzido é recuperado por intermédio da tubagem 40 e o agente desadsorvente ou é deitado fora ou passado, através da tubagem 42, para a tubagem 24 para recirculação como se descreveu acima. A parte não desviada da mistura desadsorvente / refinado passa do leito 12 através da tubagem 14, entra no leito 26 e move-se para cima através dele em contracorrente em relação ao agente adsorvente constituído pela zeolite carregada / agente desadsorvente que passa para baixo através dele a partir da tubagem de reciclagem 32. O agente desadsorvente passa do leito 26 sob uma forma relativamente pura através da tubagem de recirculação 24 e para o leito 30 como se descreveu anteriormente na presente memória descritiva.

Os seguintes Exemplos são apresentados a fim de ilustrar a presente invenção. No entanto, eles não limitam a presente invenção às formas de realização mencionadas nos Exemplos. Todos os exemplos se baseiam em trabalho experimental efectivamente realizado. Nos Exemplos que se seguem, utilizam-se as seguintes abreviaturas e símbolos com as seguintes significações:

NaX = zeolite X permutada com sódio

NaY = zeolite Y permutada com sódio

BaX = zeolite X permutada com bário

$\text{gpm/ft}^2$  = galões por minuto por metro quadrado

Exemplo 1

Encheu-se com zeolite NaY em pó (proporção molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,0$ ) uma coluna com 40 cm (15,75 polegadas) e com um diâmetro interno de 7,6 mm (0,3 polegada). Encheu-se depois com água e manteve-se a uma temperatura igual a  $71,1^\circ\text{C}$ . Depois bombeou-se água através da coluna e manteve-se uma velocidade de passagem de 2,2 cm por minuto ( $0,53 \text{ gpm} / \text{ft}^2$ ). Durante um período de tempo, ligou-se a alimentação para uma mistura que continha 3,9 % de glucose, 3,7 % de frutose, 0,6 % de sacarose, 1,0 % de sorbitol e 0,8 % de inositol e depois passou-se de novo para água. Controlou-se a composição do efluente da coluna com um detector do índice de refração. Um detector do índice de refração não pode diferenciar um hidrato de carbono de outro mas detecta a presença de hidrato de carbono no efluente. Esses detectores são mais úteis quando cada componente emerge no efluente sob a forma de pico completamente separado. A identidade de cada pico pode então ser determinada pelo seu volume de retenção característico. No entanto, essas técnicas de detecção podem também ser úteis para mostrarem que existe falta de poder de separação numa coluna ou em determinadas condições. Em tais circunstâncias, a mistura sairá apresentando um pico único com uma pequena largura. A Figura 1 dos desenhos representa a curva de eluição para a mistura de cinco componentes acima referida que emergiu da coluna contendo NaY como um único pico. O único pico observado indica que a capacidade de separação desta zeolite NaY era insuficiente, nas condições acima mencionadas, para permitir a resolução do inositol ou dos outros componentes e obtenção de picos separados. No entanto, com base nos dados da Tabela I, supra, é evidente que este único pico é a soma de picos separados atribuíveis a cada componente. Além disso, os peritos no assunto compreendem que, usando condições diferentes (por exemplo, uma coluna maior, velocidade de escoamento menor, pó de zeolite mais fino, alimentação diferente tal como sem frutose, detector diferente, etc) seja possível obter-se uma separação observável usando esta zeolite NaY (comparar com os resultados obtidos no Exemplo 4, infra, em que NaX separou inositol com um pico completamente separado sob condições experimentais semelhantes).

## Exemplo 2

Usou-se a mesma coluna e as mesmas condições experimentais que no Exemplo 1, com a diferença de se ter usado a zeolite BaX em pó (proporção molar de  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$ ). A Figura 2 representa as curvas de eluição. A ordem de eluição é sacarose, glucose, frutose, sorbitol e inositol. O inositol fica bem separado de todos os outros hidratos de carbono.

## Exemplo 3

Carregou-se uma coluna com 160 cm de comprimento (63 polegadas) e com um diâmetro interno de 7,6 mm (0,3 polegada) com zeolite BaX (proporção molar  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$ ) (partículas 30 x 40 malhas) e manteve-se a 71,1°C. Carregou-se a coluna com uma alimentação que continha 15,6 % de glucose, 14,8 % de frutose, 2,4 % de sacarose, 4,0 % de sorbitol e 3,2 % de inositol. Depois de a coluna ter atingido o equilíbrio, começou a regeneração. Usou-se água como agente desadsorvente e bombeou-se através da coluna com um caudal de 1,03 litros por minuto (0,27 galão por minuto). Colectou-se o efluente e analisou-se por cromatografia em fase líquida. Os resultados obtidos estão indicados na Figura 3. Colectaram-se 80 cm<sup>3</sup> de inositol puro com uma concentração média de 1 % em peso.

## Exemplo 4

Carregou-se a mesma coluna que se utilizou no Exemplo 3 com zeolite NaX (proporção molar de  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$ ) (partículas 30 x 40 malhas) e manteve-se a 71,1°C (160°F). Submeteu-se a coluna ao mesmo modo operativo que se descreveu no Exemplo 1. A Figura 4 representa as curvas de eluição. O sorbitol, a sacarose, a glicose e a frutose emergem como pico. O inositol emerge como o segundo pico, bem separado do primeiro.



### REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo para a separação em fase líquida de inositol e/ou sorbitol por adsorção selectiva por peneiros moleculares de zeolite a partir de uma solução de uma mistura de hidratos de carbono que contêm pelo menos um desses compostos, caracterizado pelo facto de compreender o contacto da referida mistura, a uma pressão suficiente para manter o sistema em fase líquida, com uma composição adsorvente compreendendo pelo menos uma zeolite cristalina de aluminossilicato escolhida do grupo que consiste em zeolite do tipo X e zeolite do tipo Y em que os catiões da zeolite são escolhidos do grupo que consiste em sódio, bário e cálcio de maneira a adsorver selectivamente o inositol e/ou o sorbitol, a remoção da parte não adsorvida da referida mistura do contacto com a zeolite adsorvente a des-sorção do material adsorvido do adsorvente mediante o seu contacto com um agente de dessorção e a recuperação do produto des-sorvido.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a temperatura estar compreendida entre cerca de 0°C e cerca de 150°C.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a temperatura estar compreendida entre cerca de 15°C e cerca de 100°C.

4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o agente de dessorção ser escolhido do grupo que consiste em álcoois, cetonas, água e suas misturas.

5ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o agente de dessorção ser água.

6ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a referida mistura de hidratos de



carbono compreender, pelo menos, um açúcar e, pelo menos, um álcool de açúcar.

7ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a referida mistura de hidratos de carbono compreender uma mistura de álcoois de açúcar.

8ª. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de a zeolite cristalina de aluminossilicato ser uma zeolite de tipo X em que os catiões são predominantemente sódio ou bário.

9ª. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de a zeolite cristalina de aluminossilicato ser uma zeolite de tipo Y em que os catiões são predominantemente bário.

10ª. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de os catiões da zeolite cristalina de aluminossilicato serem predominantemente cálcio.

11ª. - Processo para a separação de sorbitol de uma solução de uma mistura de hidratos de carbono contendo também inositol por adsorção selectiva, caracterizado pelo facto de compreender o contacto do referido extracto, a uma temperatura compreendida entre cerca de 0°C e 150°C e a uma pressão suficiente para manter o sistema em fase líquida, com uma composição adsorvente que compreende, pelo menos, uma zeolite cristalina de aluminossilicato escolhida do conjunto que consiste em zeolite do tipo Y e zeolite do tipo X em que os catiões da zeolite são cálcio, de maneira que o sorbitol seja selectivamente adsorvido, a remoção da parte não adsorvida da referida solução do contacto com a zeolite adsorvente e a dessorção do sorbitol a partir deste fazendo contactar o referido adsorvente com um agente de dessorção e a recuperação do sorbitol desadsorvido.

12ª. - Processo em dois andares para a separação



de inositol e sorbitol a partir de uma solução aquosa que contém os mesmos e, pelo menos, um açúcar, por adsorção selectiva, caracterizado pelo facto de se fazer contactar, numa primeira fase, a referida solução a uma temperatura compreendida entre cerca de 0°C a 150°C e a uma pressão suficiente para manter o sistema em fase líquida, com uma composição adsorvente compreendendo pelo menos uma zeolite cristalina de aluminossilicato do tipo X em que os catiões são cálcio, de maneira a adsorver selectivamente uma mistura de inositol e de sorbitol, se remover a parte não adsorvida da referida solução do contacto com zeolite adsorvente, se dessorver a mistura de inositol e de sorbitol a partir do referido adsorvente mediante a utilização de um agente de dessorção; se fazer contactar, numa segunda fase, a referida mistura a uma temperatura compreendida entre cerca de 0°C e 150°C e a uma pressão suficiente para manter o sistema em fase líquida com uma composição adsorvente que compreende, pelo menos, uma zeolite cristalina de aluminossilicato do tipo Y em que os catiões de zeolite são cálcio de maneira que são selectivamente adsorvidos primeiro o sorbitol e depois o inositol, se remover a parte não adsorvida da referida mistura do contacto com a zeolite adsorvente e se dessorver primeiro o inositol e em seguida o sorbitol do referido adsorvente fazendo-o contactar com um agente de dessorção e se recuperar primeiro o sorbitol dessorvido e depois o inositol dessorvido.

13ª. - Processo para a separação de inositol a partir de uma mistura líquida contendo inositol e manitol, por adsorção selectiva, caracterizado pelo facto de se fazer contactar a referida mistura a uma temperatura compreendida entre cerca de 0°C e 150°C e a uma pressão suficiente para manter o sistema em fase líquida com uma composição adsorvente que compreende, pelo menos, uma zeolite cristalina de aluminossilicato escolhida do grupo que consiste em zeolite do tipo X e zeolite do tipo Y em que os catiões da zeolite são escolhidos do grupo que consiste em bário e sódio, de maneira que o inositol é selectivamente adsorvido, se remover a parte não adsorvida da referida mistura do contacto com a zeolite adsorvente e se dessorver o inositol a partir do referido adsorvente fazendo-o contactar com um agente de dessorção e se recuperar o inositol dessorvido.

14ª. - Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo facto de a referida mistura também conter sorbitol.

15ª. - Processo para a separação de manitol de uma mistura que contém manitol e inositol, por adsorção selectiva, caracterizado pelo facto de se fazer contactar a referida mistura, a uma temperatura compreendida entre cerca de 0°C e 150°C e a uma pressão suficiente para manter o sistema em fase líquida, com uma composição adsorvente que compreende, pelo menos, uma zeolite cristalina de aluminossilicato escolhida do grupo que consiste em zeolite do tipo X e zeolite do tipo Y em que os catiões da zeolite são bário, de maneira que o manitol é selectivamente adsorvido, se remover a parte não adsorvida da referida mistura do contacto com a zeolite adsorvente, se dessorver o manitol do referido adsorvente fazendo-o contactar com um agente de dessorção e se recuperar o manitol dessorvido.

16ª. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de a referida mistura também conter sorbitol.

Lisboa, 13 de Setembro de 1983

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



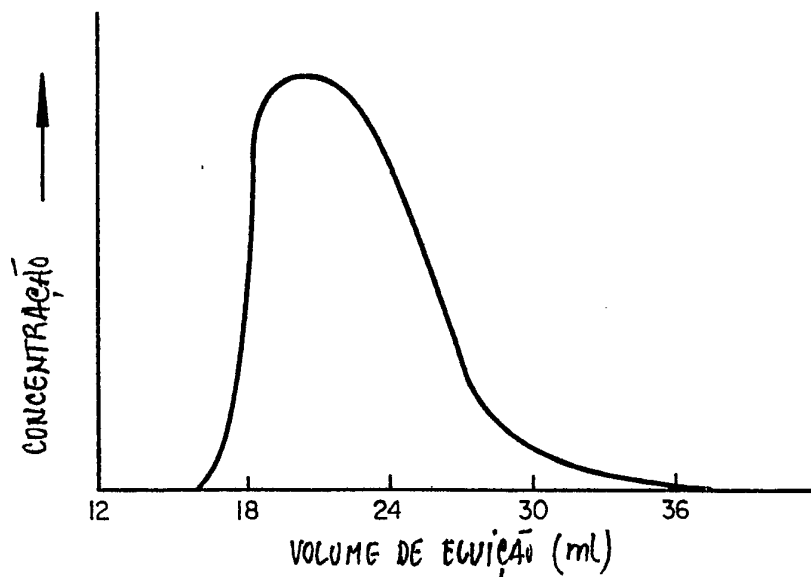


FIG. 1

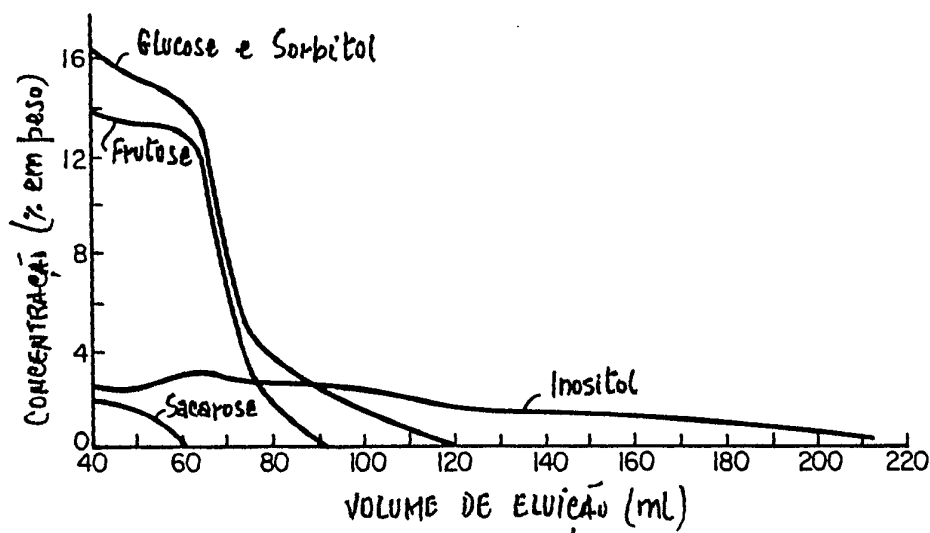


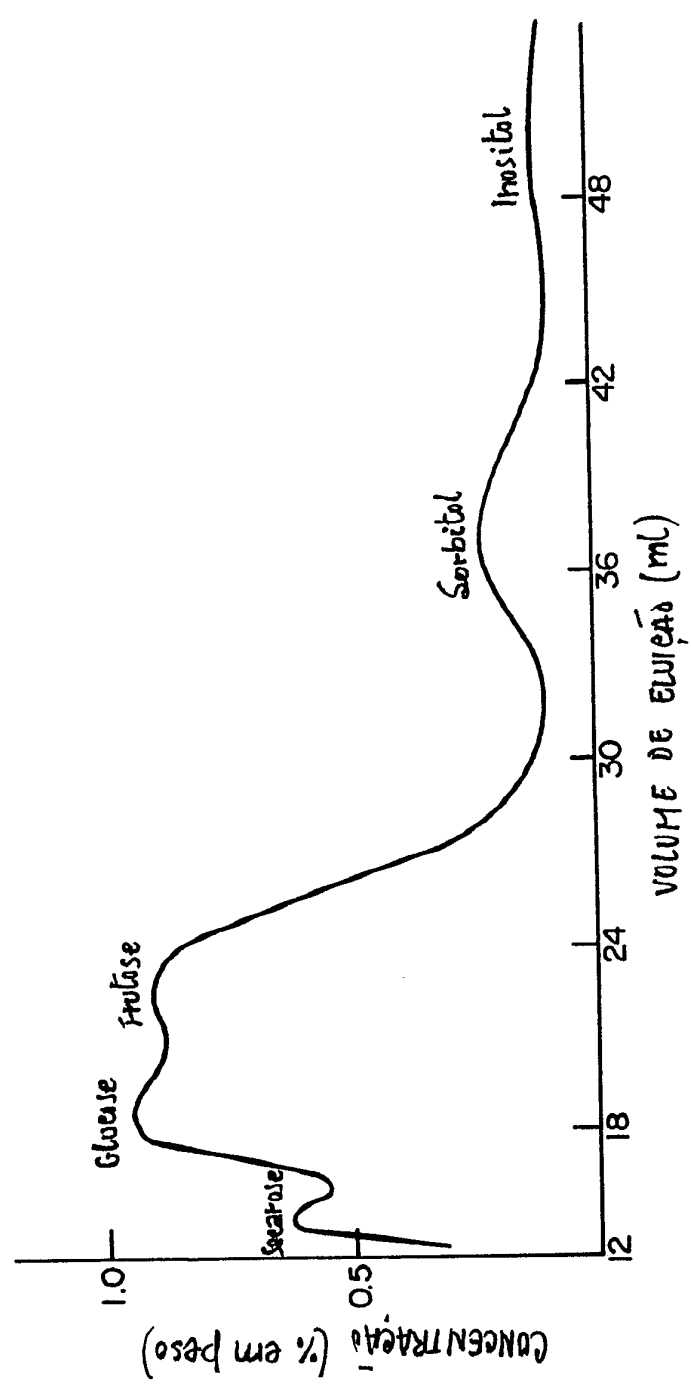
FIG. 3





*Handwritten signature or initials.*

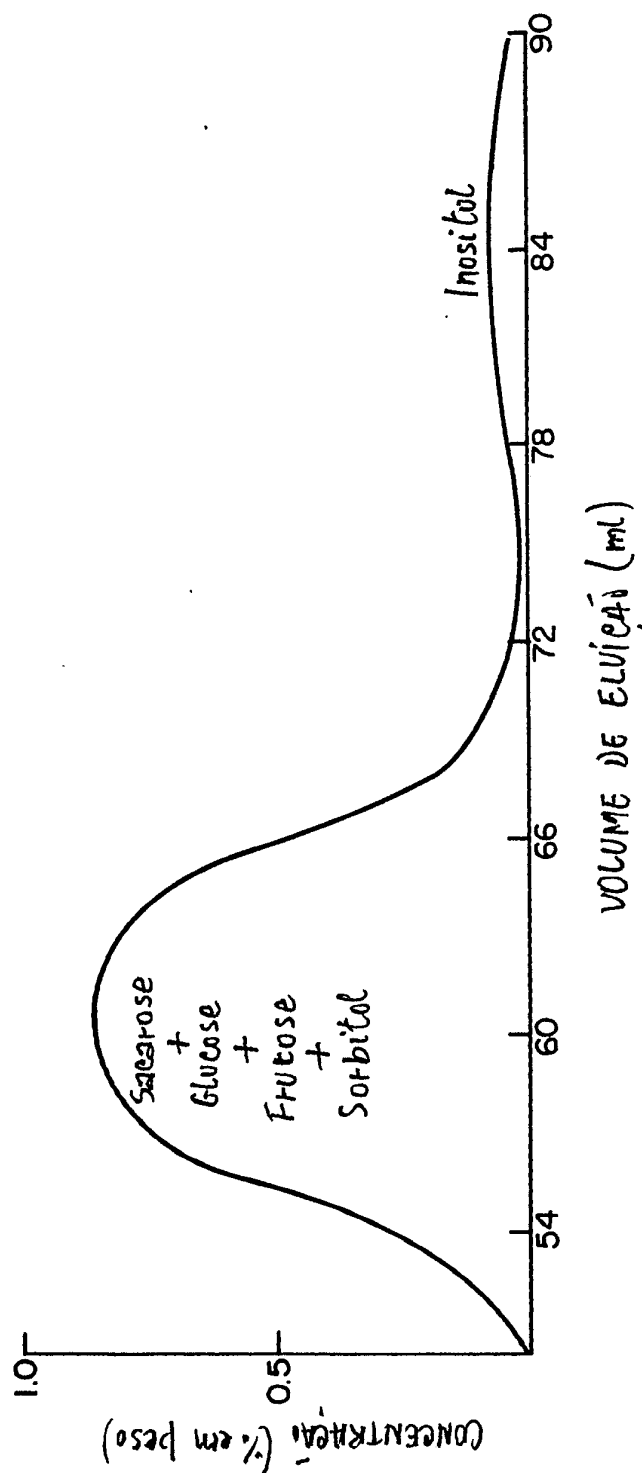
FIG. 2





*W. H. ...*

FIG. 4



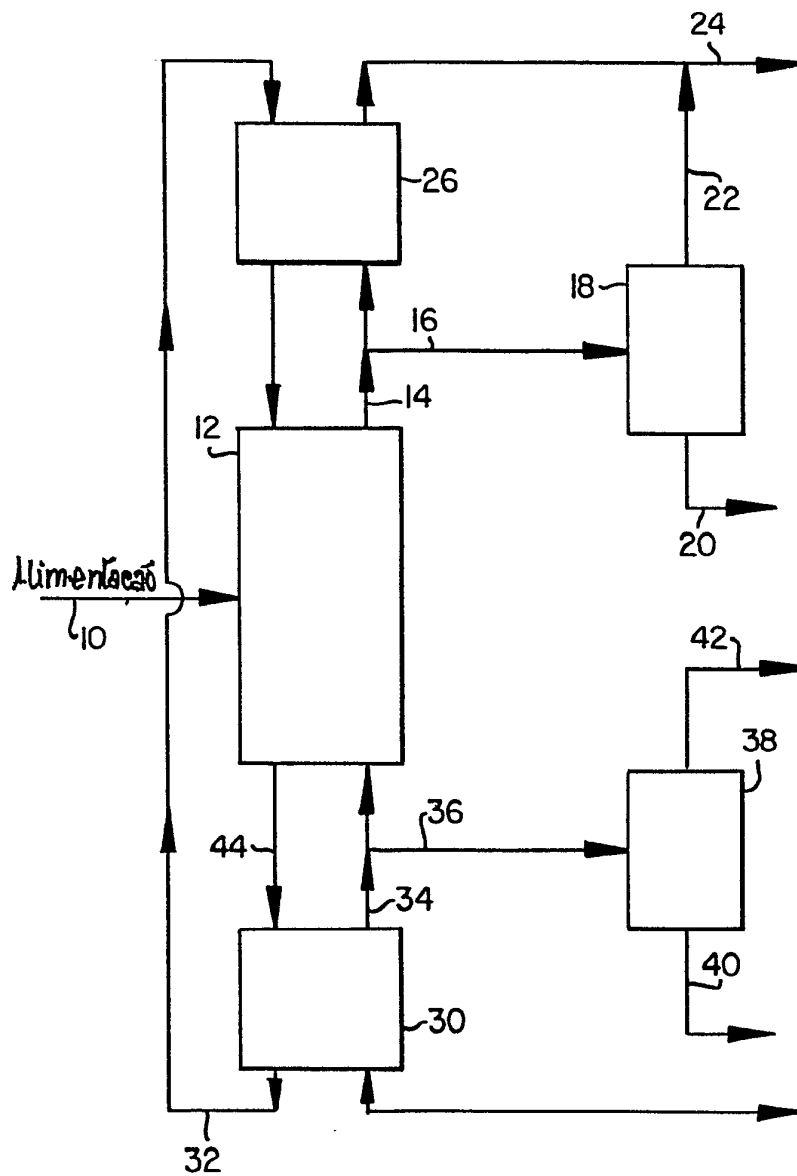


FIG. 5