

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 297 666 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz i
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 13 F 1/02
C 13 D 1/08

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 13 F / 344 060 I	(22)	17.09.90	(44)	16.01.92
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	siehe (73)
(72)	Boussely, Jean-Francois; Pouillot, Michel, FR
(73)	ATOCHEM 4 u. 8, Cours Michelet, La Defense 10, 92800 Puteaux, FR
(74)	Dr. H. G. Eggert, Patentanwalt, Räderscheidtstraße 1, W - 5000 Köln 41, DE

(54) **Verfahren zur Entfärbung von Zuckersaft**

(57) In einem Verfahren zur Gewinnung von Zucker aus Pflanzen wie Zuckerrüben oder Zuckerrohr wird der Dünnsaft mit Wasserstoffperoxid versetzt, der pH-Wert auf etwa 8 bis 9,5 eingestellt und durch Verdampfung des Wassers zu einem Saft konzentriert, aus dem der Zucker durch Kristallisation abtrennbar ist.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Gewinnung von Zucker aus Pflanzen wie Zuckerrüben oder Zuckerrohr, in dem ein Dünnsaft durch Wasserverdampfung zum Erhalt eines Safts konzentriert wird, aus welchem der Zucker durch Kristallisation abtrennbar ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß man einen mit Wasserstoffperoxid versetzten Dünnsaft, dessen pH-Wert nach der Wasserstoffperoxidzugabe auf zwischen 8 und 9,5 eingestellt wird, durch Wasserverdampfung konzentriert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Dünnsaft eine Wasserstoffperoxidmenge von mehr als 30 g/t zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wasserstoffperoxidmenge zwischen 50 g/t und 100 g/t liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur des mit Wasserstoffperoxid versetzten Dünnsaftes zwischen 20°C und 150°C liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese Temperatur zwischen 40°C und 120°C liegt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur zwischen 60°C und 100°C liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich der mit Wasserstoffperoxid versetzte Dünnsaft unter einem Druck zwischen dem Atmosphärendruck und 0,08 bar befindet.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Druck zwischen dem Atmosphärendruck und 0,1 bar liegt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert des mit Wasserstoffperoxid versetzten Dünnsaftes zwischen 8,5 und 9 beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Dünnsaft zwischen 10 und 50 Gew.-% Zucker enthält.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfärbung von Zucker enthaltendem Saft bei der Gewinnung von Zucker, der in Pflanzen wie Zuckerrüben oder Zuckerrohr enthalten ist, und insbesondere ein Verfahren zur Entfärbung eines solchen Saftes mit Wasserstoffperoxid.

Die Zuckergewinnung umfaßt üblicherweise 4 Hauptverfahrensstufen:

- Herstellung eines Rohsaftes beispielsweise durch Pressen der Pflanze wie beim Zuckerrohr oder durch Diffusion des Pflanzenzuckers in Wasser wie bei der Zuckerrübe,
- Klärung oder Reinigung des Rohsaftes durch Kalkeinwirkung, Kalkung genannt, dann Kohlendioxidbehandlung (Carbonatation), anschließend Schwefelung und gegebenenfalls Entkalkung zum Erhalten eines gereinigten Saftes, der, bezogen auf den Rohsaft, eine meist auf weniger als die Hälfte verringerte Menge Verunreinigungen, die „Nicht-Zucker“, umfaßt,
- Konzentrierung des gereinigten Saftes durch Verdampfung des Wassers zum Erhalten eines Saftkonzentrats oder flüssigen sirupartigen Dicksaftes, der im allgemeinen Zucker in der Größenordnung von 70% enthält, welcher durch Kristallisation abtrennbar ist,
- Kristallisation des Dicksaftes mit anschließender Trocknung zum Erhalten des handelsüblichen Weißzuckers und einer Melasse als Rückstand.

Eine Beschreibung der Zuckergewinnung befindet sich beispielsweise in der „Sucrerie Française“ vom Oktober 1985, S. 439-454 oder in der US-PS 4076552.

Die Gegenwart von farbigen Verunreinigungen oder Farbverursachern im Dicksaft stört oder verhindert sogar die Gewinnung von Kristallzucker ausreichender Qualität.

Wie die oben genannten Druckschriften zeigen, ist die Schwefelung des Saftes vor seiner Konzentrierung das gegenwärtig den Einfluß solcher Verunreinigungen begrenzende Verfahren. Als Schwefelungsmittel wird üblicherweise SO₂ eingesetzt.

Es weist nicht nur mit seinem Geruch und seiner Toxizität verbundene Nachteile auf, sondern verbleibt auch als Schwefelrückstand, sowohl in den Kristallisationsabprodukten als auch im Zuckerprodukt, während die Normen und Vorschriften auf diesem Gebiet ständig schärfer werden.

Das Ersetzen der Schwefelung durch ein wenigstens ebenso wirksames, jedoch keine Qualitätsprobleme für den Zucker verursachendes Verfahren ist deshalb ein Bedürfnis der Industrie.

R. F. MADSEN, W. KOFOED NIELSEN, B. WINSTROM-OLSEN und T. E. NIELSEN, stellten in der „Sugar Technology Review“, 6 (1978/79) auf den Seiten 49-115 und insbesondere auf den Seiten 108-110 fest, daß die Zugabe von Wasserstoffperoxid während der Diffusion oder zum Rohsaft einen vorteilhaften Einfluß auf die Saftfarbe vor der Konzentrierung hat, ohne daß es jedoch möglich war, vollständig auf die Schwefelung zu verzichten, die deshalb erforderlich blieb, um ein übermäßiges Bräunen bei der Verdampfung zu vermeiden.

Die Zugabe von Wasserstoffperoxid während des Diffusionsverfahrens weist darüber hinaus den Nachteil auf, die Farbe des von seinem Zucker befreiten Pflanzenstoffs, der Pulp, zu verdunkeln, deren Bleichen im Hinblick auf ihre Verwendung im Lebensmittelbereich deshalb um so schwieriger und teurer wird.

Die Zugabe von Wasserstoffperoxid zum Rohsaft wird auch in der schon genannten US-PS 4076552 empfohlen. Nach dieser Patentschrift muß das Wasserstoffperoxid vor und/oder während der Kohlendioxidbehandlung zugegeben werden. Zu einer besseren Durchführung dieses Verfahrens war es erforderlich, daß im Verlauf einer ersten Kohlendioxidbehandlung bei Abwesenheit von Wasserstoffperoxid der pH-Wert in engen Grenzen gehalten wurde. Darüber hinaus muß Wasserstoffperoxid in Gegenwart einer genügend großen Calciumcarbonatmenge zugegeben werden, da sonst seine Wirkung gering sein und sogar in eine stärkere Saftfärbung umschlagen kann. Die Patentschrift bestätigt die Beobachtung der bereits genannten R. F. MADSEN et al bezüglich der Notwendigkeit, der Wasserstoffperoxideinwirkung eine Schwefelung von der Konzentrierung folgen zu lassen. Die Patentschrift lehrt auch, daß es eine der Aufgaben der Schwefelung ist, die Zerstörung jedes Wasserstoffperoxidrückstands zu gewährleisten, der sonst einen schädlichen Einfluß auf die Qualität des Zuckerprodukts hätte. Somit kann nach dem Stand der Technik Wasserstoffperoxid ein Schwefelungsmittel wie Schwefeldioxid bei der Behandlung eines Saftes, der noch durch Verdampfung von Wasser konzentriert werden muß und bei allen noch folgenden Arbeitsschritten als Dünnsaft bezeichnet wird, nicht ersetzen.

Es ist dennoch dieser Einsatz, der das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht, welches die oben beschriebenen Nachteile nicht aufweist und unabhängig von den Verfahrensstufen zur Herstellung eines Rohsaftes und der Kalkung-Kohlendioxidbehandlung bei wirksamer Begrenzung der Dicksaftfärbung durchzuführen ist.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem die Nachteile des Standes der Technik vermieden werden können.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Gewinnung von Zucker aus Pflanzen wie Zuckerrüben oder Zuckerrohr gelöst, indem man eine Konzentrierung eines Dünnsaftes, zu dem Wasserstoffperoxid gegeben worden ist und dessen pH-Wert nach der Wasserstoffperoxid-Zugabe zwischen 8 und 9,5 beträgt, durchführt.

Was zuvor für die vier Hauptverfahrensstufen der Gewinnung gesagt wurde, gilt auch für das erfindungsgemäße Verfahren, selbstverständlich mit Ausnahme der Schwefelung, die vermieden werden soll.

Die zum Dünnsaft gegebene Wasserstoffperoxidmenge kann in weiten Grenzen variiert werden, doch wird kein gutes Ergebnis erzielt, wenn weniger als etwa 30 g Wasserstoffperoxid zugegeben werden, berechnet als 100%iges H_2O_2 pro Tonne Rohstoff wie Zuckerrübe oder Zuckerrohr, aus denen der Rohsaft wie zuvor beschrieben gewonnen werden soll.

Im folgenden wird die zum Dünnsaft zur Bildung des mit Wasserstoffperoxid versetzten Dünnsaftes zugegebene Wasserstoffperoxidmenge, wie eben angegeben, berechnet. Sie liegt vorzugsweise zwischen 50 g/t und 100 g/t.

Wasserstoffperoxid wird zum zu konzentrierenden Dünnsaft normalerweise in Form einer handelsüblichen wäßrigen Lösung, beispielsweise einer 35- oder 50gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung, gegeben.

Der mit Wasserstoffperoxid versetzte Dünnsaft hat eine Temperatur zwischen etwa 20°C und 150°C, die vorzugsweise in dem Temperaturbereich liegt, in dem die Konzentrierung des Dünnsaftes durch Wasserverdampfung vorgenommen wird, also beispielsweise zwischen etwa 40°C und 120°C und vorzugsweise zwischen etwa 60°C und 100°C.

Der mit Wasserstoffperoxid versetzte Dünnsaft steht unter einem Druck, der von der gewählten Temperatur abhängen kann und der normalerweise zwischen dem Atmosphären- und einem Unterdruck von etwa 0,08 bar, meist zwischen dem Atmosphärendruck und etwa 0,1 bar liegt.

Der pH-Wert des mit Wasserstoffperoxid versetzten Dünnsaftes liegt vorzugsweise zwischen etwa 8,5 und 9. Er kann selbstverständlich allein durch die Wasserstoffperoxidzugabe zum Dünnsaft oder gegebenenfalls durch ein nicht-schwefelhaltiges Mittel, das zum Einsatz in Nahrungsmitteln geeignet ist, beispielsweise Essigsäure eingestellt werden.

Wenn der mit Wasserstoffperoxid versetzte Dünnsaft während seiner Konzentrierung durch Wasserverdampfung einen pH-Wert von größer als 9,5 aufweist, ist der erhaltene Dicksaft deutlich gefärbter als der, der aus der Konzentrierung durch Wasserverdampfung desselben Dünnsaftes erhalten wird, zu dem kein Wasserstoffperoxid gegeben, der aber einer Schwefelung vor seiner Konzentrierung unterzogen wurde.

Falls der Dünnsaft einen pH-Wert von kleiner als 8 aufweist, wenn er einer Konzentrierung durch Wasserverdampfung unterzogen wird, erweist sich die Zuckerkristallisation aus dem Dicksaft als schwierig.

Der mit Wasserstoffperoxid versetzte Dünnsaft enthält meist etwa 10 bis 50 Gew.-% Zucker.

Der Dünnsaft, auf den sich die Erfindung bezieht, kann ein echter, noch nicht einer Konzentrierung durch Wasserverdampfung unterzogener und/oder ... Saft sein, der schon teilweise derart im Verlauf seiner Umwandlung zu Dicksaft, aus dem der Zucker durch Kristallisation abgetrennt wird, konzentriert wurde.

Das durch die Erfindung angestrebte Ergebnis ist normalerweise erreicht während der Zeit der Wasserstoffperoxid-Zugabe und dem Zeitpunkt, an dem der Dünnsaft in Form von Dicksaft vorliegt, wobei dieser Zeitraum 20 min nicht überschreitet. Meist liegt dieser Zeitraum in der Größenordnung von 5 bis 15 min.

Die technische Ausrüstung zur Durchführung der Erfindung, des Wasserstoffperoxideinsatzes zum Erhalt eines Dicksaftes, entspricht der des Standes der Technik für die Konzentrierung durch Verdampfung von Wasser eines Dünnsaftes zu einem Dicksaft. Das ausgewählte Material muß die an die Verfahrensbedingungen und die an den Nahrungsmittelbereich gestellten Anforderungen erfüllen. Dieser doppelten Anforderung entspricht rostfreier Stahl.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung im Vergleich mit bekannten Methoden.

In den Beispielen wird die Saftfärbung der verschiedenen entsprechenden Säfte, die durch eine poröse Membrane filtriert wurden, durch Messung der Absorption bei 420 nm mit einem Refraktometer bestimmt. Dieses Verfahren ist dem Fachmann bekannt. Sie beruht auf einem Protokoll der Europäischen Gemeinschaft und ist beispielsweise vom IRIS „Institut de Recherche de l'Industrie Sucrière“ 1984 beschrieben.

In jedem Beispiel wird der Wert 100 für die Färbung des Dicksaftes vergeben, der ausgehend vom Dünnsaft, auf den sich die Erfindung bezieht, erhalten wird.

In jedem Beispiel bedeutet eine Farbzahl größer als 100 für den Dünnsaft oder einen anderen als den erfindungsgemäß erhaltenen Dicksaft eine dunklere Färbung als die des Dicksaftes.

Umgekehrt bedeutet eine Farbzahl kleiner als 100 für den Dünnsaft oder einen anderen als den erfindungsgemäß erhaltenen Dicksaft eine hellere Färbung als die des Dicksaftes.

Die in sämtlichen Beispielen verwendeten Ausgangssäfte sind industrielle Dünnsäfte. Sie umfassen neben Wasser und Verunreinigungen 14 bis 15 Gew.-% Zucker.

Wasserstoffperoxid wird in Form einer handelsüblichen wäßrigen Lösung mit 35 Gew.-% Wasserstoffperoxid eingesetzt. Die eingesetzten Wasserstoffperoxidmengen werden in Gramm 100%iges Wasserstoffperoxid pro Tonne Rohstoff, der für die Bildung des Rohsafts zur Verfügung steht, in g/t ausgedrückt.

Wenn die Schwefelung des Dünnsafts vor der Wasserverdampfung anstelle des erfindungsgemäß wirkenden Wasserstoffperoxids stattfindet, geschieht das in bekannter Weise mit im Verhältnis von 205 g/t Ausgangsmaterial, wie für die Wasserstoffperoxidmengen definiert, eingesetztem SO_2 .

Als Ausgangsstoff werden Zuckerrüben verwendet.

Beispiel 1

Zum Ausgangsdünnsaft mit einem pH-Wert von 9,3 und einer Farbzahl von 90 wird Wasserstoffperoxid in einer Menge von 73,5 g/t gegeben.

Nach der Wasserstoffperoxidzugabe wird der pH-Wert des Saftes mit Essigsäure auf einen Wert von 8,5 eingestellt und der Saft anschließend 10 min belassen.

Bis zum Ende dieses Zeitraums wird die Temperatur des Saftes auf einen Wert zwischen 90°C und 100°C unter Atmosphärendruck gebracht.

Anschließend wird der Saft durch Wasserverdampfung unter Atmosphärendruck derart konzentriert, daß der erhaltene Dicksaft 68 Gew.-% Zucker enthält.

Seine Farbzahl ist mit 100 festgelegt.

Wenn man unter Atmosphärendruck denselben Ausgangsdünnsaft wie oben konzentriert, nachdem er geschwefelt worden ist, hat der Dicksaft mit einem Gewichtsanteil von 68% Zucker eine Farbzahl von 102,5.

Bei der direkten Konzentrierung des für dieses Beispiel verwendeten Ausgangsdünnsafts durch Wasserverdampfung unter Atmosphärendruck ist die Farbzahl des erhaltenen Dicksafts mit 68 Gew.-% Zucker gleich 205.

Beispiel 2

Die Verfahrensweise zu Beginn des Beispiels 1 wird fortgeführt, indem man den mit Wasserstoffperoxid versetzten Saft bei dem pH-Wert 9,2 beläßt, der sich nach dessen Zugabe eingestellt hat.

Der erhaltene Saft hat eine Farbzahl, die praktisch gleich der des im Beispiel 1, ausgehend vom geschwefelten Saft erhaltenen Dicksaftes ist.

Beispiel 3

Ein anderer als der in den Beispielen 1 und 2 verwendete Industriedünnsaft hat eine Farbzahl von 108,5. Er wird in einen Verdampfer gefüllt, der unter einem Unterdruck von etwa 0,1 bar so arbeitet, daß die Temperatur des Safts bei seiner Konzentrierung durch Wasserverdampfung zwischen 65°C und 75°C bleibt.

Zum Dünnsaft werden 70 g/t Wasserstoffperoxid während der Temperaturerhöhung von Umgebungs- auf Verfahrenstemperatur gegeben. Nach der Wasserstoffperoxidzugabe wird der pH-Wert des Dünnsafts wie in Beispiel 1 auf 8,5 eingestellt.

Der erhaltene Dicksaft enthält 70 Gew.-% Zucker und seine Farbzahl beträgt wie festgelegt 100.

Der ebenfalls 70,5 Gew.-% enthaltende Dicksaft, der unter Ersetzen der Wasserstoffperoxideinwirkung und pH-Wert-Einstellung durch Schwefelung nach obigem Prozeß erhalten wird, hat eine Farbzahl von 108.

Die obigen Beispiele zeigen, daß der erfindungsgemäße Wasserstoffperoxideinsatz zum Zeitpunkt der Konzentrierung eines Dünnsafts durch Wasserverdampfung zu einem Dicksaft, zu Dicksäften einer Färbung führt, die mindestens genauso zufriedenstellend wie die von einem auf dieselbe Konzentration gebrachten, geschwefelten Dünnsaft ist.

Der Weißzucker, der durch Kristallisation nach dem industriell eingeführten Verfahren, ausgehend von den in den erfindungsgemäßen Anwendungsbeispielen erhaltenen verschiedenen Dicksäften hergestellt wurde, erfüllte jedes Mal die Färbungskriterien sowie weiterhin die des Saccharose-, Asche- und selbstverständlich Schwefelgehalts, die für seinen Vertrieb vorgeschrieben sind.