

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 834749 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **834749**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C12P 19/24
C13K 11/00**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **22.12.1983**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **22.12.1983**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **23.06.1984**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

22.12.1982 EP 82201652.3

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Dow Chemical Belgium S.A., Industriepark, Tessenderlo Belgium, TOWN UNKNOWN, BELGIA, (BE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Otte, Joseph N.A., Belgium, BELGIA, (BE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Parannettu menetelmä runsasfruktoosisen maissisiirapin tuottamiseksi.

Förbättrat förfarande för produktion av maissirap med hög fruktoshalt.

Parannettu menetelmä runsasfruktoosisen maissisiirapin tuottamiseksi

Tämä keksintö koskee parannettua menetelmää runsas-
 5 fruktoosisen maissisiirapin valmistamiseksi, erityisesti parannettua menetelmää glukoosin muuttamiseksi runsaasti fruktoosia sisältäväksi maissisiirapiksi käyttäen entsyymaattista isomeroointitekniikkaa.

Aikaisemmin maissitärkkelys ja muut kasvitärkkelyk-
 10 set on muutettu glukoosiksi käyttäen vahvaa happoa, kuten esimerkiksi suolahappoa, tai entsyymejä, jotka katalysoivat tärkkelyksen pilkkoutumista glukoosiksi. Koska hajotetut tärkkelykset eivät ole riittävän makeita kilpailukseen sakkaroosin kanssa monissa käyttötarkoituksissa,
 15 on käytetty mikro-organismia, joka kykenee tuottamaan glukoosi-isomeraasia, joka muuttaa glukoosin makeammaksi fruktoosiksi. Tuloksena olevaa maissisiirappia kutsutaan yleensä runsasfruktoosiseksi maissisiirapiksi (high fructose corn syrup) tai yksinkertaisesti HFCS:ksi. Menetelmät HFCS:n tuottamiseksi, mukaan luettuina usein käytettävät rikastus- ja viimeistelytoimenpiteet, ovat alal-
 20 la tunnettuja.

Tavanomaisissa menetelmissä HFCS:n valmistamiseksi glukoosista, joka on tuotettu maissitärkkelyksestä ja/tai
 25 muusta kasvitärkkelyksestä tavanomaista tekniikkaa käyttäen, poistetaan tuhka-aineet ja väri ennen varsinaista glukoosin entsyymaattista isomeroointia glukoosi-fruktoosi-seokseksi. Tavallisesti tuhka-aineiden (erityisesti kalsium-, magnesium- ja kaliumsulfaatin ja -kloridin) poisto
 30 ja värin poistaminen toteutetaan käsittelemällä glukoosi-perätysten voimakkaasti happamalla kationinvaihtohartsilla ja sen jälkeen heikosti emäksisellä anioninvaihtohartsilla. Voimakkaasti hapan kationinvaihtoharts poistaa kationit, esimerkiksi kalsium-, magnesium- ja kaliumka-
 35 tionit, prosessin glukoosivirrasta. Toisaalta heikosti emäksinen anioninvaihtoharts poistaa kloridi- ja sul-

faattianionit prosessivirrasta. Lisäksi anioninvaihtohartsit poistaa huomattavan määrän maissisiirapin alunperin sisältämistä väriä aiheuttavista aineista.

5 Ioninvaihtohartsikäsittelyjen jälkeen maissisiirapin pH on yleensä 8 - 10. Koska glukoosin tehokas isomerointi fruktoosiksi vaatii hapanta, välillä 4 - 6 olevaa, pH-arvoa, glukoosisiirappiin lisätään happoa, kuten esimerkiksi HCl:a.

10 Sen jälkeen glukoosi isomeroidaan. Tuloksena oleva glukoosi-fruktoosi-seos puhdistetaan käsittelemällä seos perätysten voimakkaasti happamalla kationinvaihtohartsilla ja heikosti emäksisellä anioninvaihtohartsilla ja saadaan sen jälkeen talteen tavanomaisia menettelytapoja käyttäen.

15 Valitettavasti kuvatussa prosessissa glukoosisiirapin pH:n säätö lisäämällä vahvaa happoa ennen entsyymaattista isomerointivaihetta tuottaa prosessivirtaan epätoivottavia anionisia epäpuhtauksia, jotka on poistettava myöhemmin glukoosi-fruktoosi-seoksen puhdistuksen aikana. Lisäksi aminohapot ja aminohappojohdannaiset, joita kumpi-

20 akin esiintyy yleisesti prosessin glukoosivirrassa, ovat niitä ionisia aineosia, joita yleensä helpommin pääsee vuotamaan voimakkaasti happamasta hartsista, ja epätoivottavan korkeita määriä näitä happoja ja niiden johdannaisia on usein mukana varsinaisessa isomerointivaiheessa.

25 Sitä paitsi, sen jälkeen kun tuhka-aineiden/väriin poistokäsittelyissä käytetty anioninvaihtohartsit on kulunut loppuun (so. hartsin kyky poistaa anioneja glukoosisiirapista on laskenut kaupallisesti epäkäytännölliselle tasolle), hartsit täytyy regeneroida ennen uudelleenkäyttöä. Tavanomaisissa prosesseissa anioninvaihtohartsit regeneroidaan joko natriumkarbonaatti-, ammoniumhydroksiditai natriumhydroksidiliuosta käyttäen. Valitettavasti

30 hartsit täytyy regeneroinnin jälkeen huuhdella perusteellisesti deionisoidulla vedellä regeneroinnin aikana anioninvaihtohartsin sisään loukkuun jääneiden tai muulla tavoin absorboituneiden natriumin, ammoniumin sekä niiden yhdisteiden poistamiseksi halutussa määrin. Lukuisien

35

toimintajaksojen (esim. 100 toimintajakson jälkeen) vaaditaan epätoivottavan suuria määriä, esimerkiksi jopa 20 - 30 kertaaisesti hartsikerrosten tilavuus, huuhteluvettä natriumin huuhtelemiseksi halutussa määrin hartseista. Vaikkakin ammoniumkationit ovat huuhdeltavissa helpommin regeneroidusta hartsista, ammoniumhydroksidilla on epämiellyttävä haju, eikä se poista loukkuun jääneitä orgaanisia aineita tehokkaasti anioninvaihtohartsista regeneroinnin aikana.

10 Ottaen huomioon edellä mainitut puutteet, joita esiintyy tunnetuissa HFCS:n valmistusmenetelmissä, on erittäin toivottavaa saada aikaan parempi, ilman edellä mainittuja puutteita oleva menetelmä HFCS:n valmistamiseksi.

15 Niinpä tämä keksintö on sellainen parannettu menetelmä HFCS:n valmistamiseksi. Menetelmä HFCS:n valmistamiseksi käsittää peräkkäiset vaiheet, joissa glukoosia sisältävä virta käsitellään voimakkaasti happamalla kationinvaihtohartsilla ja sen jälkeen anioninvaihtohartsilla, ja niitä seuraavan vaiheen, jossa ainakin osa glukoosista
20 muutetaan fruktoosiksi entsymaattista isomerointitekniikkaa käyttäen. Mainittuun menetelmään sisältyvä parannus on se, että glykoosia sisältävä prosessivirta käsitellään lievästi happamalla kationinvaihtohartsilla peräkkäisten, voimakkaasti happamalla kationinvaihtohartsilla ja anioninvaihtohartsilla suoritettujen prosessivirran käsittelyjen jälkeen mutta ennen glukoosin isomerointia fruktoosiksi.

Tämän keksinnön mukaista menetelmää käytettäessä
30 vahvan hapon, kuten esimerkiksi HCl:n, lisäys prosessivirran pH:n säätämiseksi ennen glukoosin isomerointia jää pois. Nimenomaan prosessivirran käsittely lievästi happamalla hartsilla ennen isomerointia mutta peräkkäisten, voimakkaasti happamalla kationinvaihtohartsilla ja anioninvaihtohartsilla suoritettujen käsittelyjen jälkeen
35

antaa virralle halutun pH:n sen jälkeen tapahtuvaa isomeroointia varten. Sen vuoksi sen jälkeen tapahtuvaan, hapon mukana lisättyjen anionien (esim. Cl^- :n) poistamiseen liittyvät ongelmat jäävät pois.

5 Lisäksi on tarpeetonta huuhtoa täydellisesti pois ammoniumia, natriumia tai niiden yhdisteitä, jotka ovat absorboituneet tai jääneet loukkuun hartsin sisään loppuun kuluneen hartsin regeneroinnin aikana. Erityisesti hart-
10 sissa vesihuuhtelun jälkeen jäljellä olevat absorboituneet tai loukkuun jääneet natrium- tai ammoniumionit huuhtoutuvat anioninvaihtohartsista prosessin glukoosivirran mukana. Tämän keksinnön käytännön toteutuksessa huuhtoutunut ammonium- tai natrium poistetaan sen jälkeen prosessivirrasta lievästi happamalla hartsilla ennen entsymaattista isomeroointia. Tämän vuoksi regeneroidun hartsin pesussa
15 tai huuhtelussa tarvittavat huuhteluvesimäärät sekä mainittuun huuhteluun tai pesuun kuluva aika pienenevät huomattavasti.

 Sitä paitsi lievästi hapan hartsi poistaa voimakkaasti happamasta hartsista vuotavat aminohapot ja aminohappojohdannaiset tehokkaasti ennen glukoosivirran syöttämistä entsymaattiseen isomeroointivaiheeseen.

 Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä prosessivirta HFCS:a valmistettaessa käsitellään perätysten voimakkaasti happamalla hartsilla, anioninvaihtohartsilla, edullisimmin heikosti emäksisellä hartsilla, ja lievästi happamalla hartsilla ennen glukoosin entsymaattista isomeroointia fruktoosiksi.

 Lievästi happamat kationinvaihtohartsit (joista jäljempänä käytetään nimitystä "lievästi happamat hartsit") ja menetelmät niiden valmistamiseksi, mukaan luetuina monomeeristen komponenttien laatu, katalyytti sekä polymeraation väliaineet, ovat alalla tunnettuja, ja niihin viitataan sikäli kuin ne soveltyvät tämän keksinnön tarkoituksiin. Yleensä ne lievästi happamat hartsit,
35

joita käytetään edullisesti tätä keksintöä käytäntöön sovellettaessa, ovat silloittuneita kopolymeerejä, jotka sisältävät vapaita karboksyyliiryhmiä.

Eräässä menetelmässä mainittujen lievästi happamien hartsien valmistamiseksi, joka menetelmä on esitetty US-patenttijulkaisuissa 2 340 110 ja 2 340 111, lievästi happamat hartsit valmistetaan kopolymeroimalla etyleenisesti alfa,beta-tyydyttämätön happo, kuten akryyli- tai metakryylihappo, ristisidoksia muodostavan monomeerin kanssa. Vaihtoehtoisesti, kuten on kuvattu US-patenttijulkaisuissa 2 597 437, lievästi hapan hartsi voidaan valmistaa kopolymeroimalla etyleenisesti alfa,beta-tyydyttämättömän hapon esterin, kuten etyylimetakrylaatti tai metyyliakrylaatti ristisidoksia muodostavan monomeerin kanssa ja sen jälkeen hydrolysoimalla kopolymerointituote. Edullisia lievästi happamia hartseja ovat silloitetut akryyli- ja/tai metakryylihapon polymeerit.

Tyypillisiä ristisidoksia muodostavia monomeereja, joita käytetään valmistettaessa lievästi hapanta hartsia jompaa kumpaa edellä mainittua tekniikkaa käyttäen, ovat aromaattiset polyvinylideeniyhdisteet, kuten divinyylibentseeni, divinyylitolueeni, divinyyliksyleeni, divinyylinaftaleeni, divinyylisulfonyli, trivinyylibentseeni tai isopropenyylidivinyylibentseeni; divinyylisulfonyli; etyleeniglykolidimetyyliakrylaatti ja vastaavat. Sellaisista silloittavista monomeereista divinyylibentseeniä ja etyleeniglykolidimetakrylaattia, erityisesti divinyylibentseeniä, käytetään edullisesti tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä.

Lievästi hapan hartsi voidaan valmistaa tyypiltään suurihuokoiseksi (makrorektikulaariseksi) hartsiksi tai geelityyppiseksi hartsiksi suurihuokoisten hartsityyppien ollessa yleensä edullisia. Vaikka hartsi voidaan valmistaa rakeiseen muotoon, lievästi happamat hartsit valmistetaan edullisesti pallomaisiksi helmiksi, joiden tilavuuskeskimääräinen hiukkaskoko on 0,04 - 2,4, edullisesti 0,3 - 1,2 millimetriä (mm).

Voimakkaasti happamat kationinvaihtohartsit (joista jäljempänä käytetään nimitystä "voimakkaasti happamat hartsit") ja lievästi emäksiset anioninvaihtohartsit (joista jäljempänä käytetään nimitystä "lievästi emäksiset hartsit") ovat alalla tunnettuja, ja niitä käsitellään ikäli kuin ne soveltuvat tämän keksinnön tarkoituksiin. Yleensä voimakkaasti happamat ja lievästi emäksiset hartsit ovat aromaattisen monovinylideeniyhdisteen ja sen kanssa kopolymeroitavissa olevan ristisidoksia muodostavan monomeerin, tavallisesti etyleenisesti polytyydyttämättömän monomeerin, normaalisti kiinteiden kopolymeerien johdannaisia.

Voimakkaasti happamien ja lievästi emäksisten hartsien valmistukseen soveltuvat aromaattiset monovinylideeniyhdisteet ja ristisidoksia muodostavat monomeetit ovat alalla tunnettuja, ja niitä käsitellään ikäli kuin ne soveltuvat tämän keksinnön tarkoituksiin.

Edullisia aromaattisia monovinylideeniyhdisteitä ovat styreeni, halogeenisubstituoidut styreenit, esimerkiksi bromistyreeni ja klooristyreeni, sekä vinyylinaftaleeni. Vaikka myös monoalkyyli-substituoituja styreenejä, kuten vinyylitolueenia tai etyylivinyylibentseeniä, voidaan käyttää, erityisesti mikäli substituenttiryhmät eivät ole para-asemassa toisiinsa nähden, sellaisia monoalkyylistyreenejä käytetään edullisemmin yhdessä styreenin kanssa. Käytännössä tässä keksinnössä styreeni on edullisin aromaattinen monovinylideeniyhdiste. Edullisia ristisidoksia muodostavia aineita ovat aromaattiset polyvinylideeniyhdisteet divinyylibentseenin ja divinyylisulfonin, erityisesti divinyylibentseenin, ollessa edullisin silloitettava monomeeri.

Vaikkakin voimakkaasti hapan hartsi voidaan valmistaa geelityyppisestä kopolymeeristä, sekä voimakkaasti happamat että lievästi emäksiset hartsit valmistetaan edullisesti suurihuokoisesta (so. makrorektikulaarisesta) kopo-

lymeeristä. Menetelmät aromaattisen monovinylideeniyhdisteen ja ristisidoksia muodostavan monomeerin kopolymeroimiseksi (mukaan luettuina katalyytti, polymeraatioväliaineet sekä huokosia muodostavat aineet) edullisten suurihuokoisten kopolymeerien valmistamiseksi ovat alalla tunnettuja, ja niihin viitataan sikäli kuin ne soveltuvat tämän keksinnön tarkoituksiin. Tyypillisiä sellaisia menetelmiä kuvataan US-patenttijulkaisuissa 3 173 892, 3 549 562, 3 637 535 ja 4 104 209.

10 Edullisesti silloittuneet suurihuokoiset aromaattiset kopolymeerit valmistetaan pallomaisiksi helmiksi, joiden tilavuuskeskimääräinen hiukkaskoko on 0,1 - 2,0 mm, edullisesti 0,3 - 1,2 mm.

Voimakkaasti happamia hartseja valmistetaan suurihuokoisista kopolymeereista käyttäen menettelytapoja, jotka ovat alalla tunnettuja aromaattisten monovinylideeniyhdisteiden silloittuneiden kopolymeerien muuttamiseksi voimakkaasti happamaksi hartsiksi. Esimerkkejä tällaisista menetelmistä voimakkaasti happamien hartsien valmistamiseksi esitetään US-patenttijulkaisuissa 3 266 007, 2 500 149, 2 631 127, 2 664 801 ja 2 764 564. Yleensä voimakkaasti happamat hartsit valmistetaan sulfonoimalla suurihuokoinen kopolymeeri. Vaikka sulfonointi voidaan suorittaa sellaisenaan, kopolymeerit paisutetaan yleensä soveltuvaa paisutusainetta, kuten sulfonointiresistenttiä kloorattua hiilivetyä (esim. klooribentseeniä tai tetrakloorietyleeniä) tai alifaattista tai aromaattista hiilivetyä (esim. tolueenia tai ksyleeniä), käyttäen, ja paisutetun kopolymerin annetaan reagoida sulfonoivan aineen, kuten rikkihapon kloorisulfonihapon tai rikkitrioksidin, kanssa.

30 Sulfonoivaa ainetta on edullista käyttää ylimäärin, esimerkiksi 2 - 7 kertaisesti kopolymerin paino, ja sulfonointi tehdään edullisesti 50 - 200°C:n lämpötilassa. Vaikka voimakkaasti hapan ja heikosti emäksinen hartsi, joita

35 käytetään sovellettaessa tätä keksintöä käytäntöön, voivat olla missä tahansa monista kationisista muodoista,

esimerkiksi H^+ -, NH_4^+ -, Na^+ - tai vastaavassa muodossa, hartsin H^+ -muoto tuottaa yleensä tulokseksi tehokkaimman käsittelyn. Edullinen voimakkaasti hapan hartsi on DOWEX[®] 88 (The Dow Chemical Company :n kauppanimi) -kationihartsi, jota on saatavissa The Dow Chemical Company :sta.

Yleensä lievästi emäksiset hartsit valmistetaan aromaattisen monovinyylideeniyhdisteen ja ristisidoksia muodostavan monomeerin silloittuneen additiokopolymeerin halogeenimetylointituotteesta. Menetelmät kopolymeerien halogeenimetyloimiseksi ovat alalla tunnettuja, ja niihin viitataan sikäli kuin ne soveltuvat tämän keksinnön tarkoituksiin. Esimerkiksi, kuten US-patenttijulkaisuissa 2 642 417, 2 960 480, 2 597 492, 2 597 493, 3 311 602 ja 2 616 877 esitetään, silloittuneen kopolymeerin halogeenimetylointi voidaan suorittaa käsittelemällä kopolymeeri halogeenimetyloivalla aineella, kuten metyyliamiinilla tai dimetyyliamiinilla Friedel-Crafts -katalyytin ollessa läsnä. Vaihtoehtoisesti voidaan halogeenimetyloitu silloittunut kopolymeeri valmistaa kopolymeroimalla polymeroituva aromaattinen halogeenimetyloitu monovinyylideeniyhdiste, kuten vinyylibentsyylikloridi, ristisidoksia muodostavan monomeerin kanssa käyttäen tunnettuja menetelytapoja, joita on kuvattu US-patenttijulkaisussa 2 992 544.

Lievästi emäksiset hartsit, jotka sisältävät vapaita primaarisia, sekundaarisia tai tertiaarisia amiiniryhmiä, valmistetaan tavallisesti käsittelemällä halogeenimetyloitu polymeeri soveltuvalla aminointireagenssilla, yleensä ammoniakilla tai primaarisella tai sekundaarisella amiinilla. Tyypillisiä primaarisia tai sekundaarisia amiineja ovat metyyliamiini, etyyliamiini, butyyliamiini, sykloheksyyliamiini, dimetyyliamiini, dietyyliamiini ja vastaavat. Sellaiset menetelmät sisältävät yleensä halogeenimetyloidun polymeerin ja vähintään stökiometrisen määrän ammoniakkia tai amiinia sisältävän seoksen kuumentamisen palautusjäähdytystä käyttäen riittävän korkeaan

lämpötilaan, jotta ammoniakki tai amiini reagoi bentsyylihalogeenin kanssa. Dispergoivaa ainetta, kuten vettä, etanolia tai vastaavaa, käytetään mahdollisesti.

Vaihtoehtoisesti lievästi emäksinen hartsi voi olla soveltuvan tyyppä sisältävän yhdisteen silloittunut additiopolymerointituote. Esimerkiksi vinyylipyridiinin tai vinyylimetyylipyridiinin; ristisidoksia muodostavan monomeerin, kuten divinylibentseenin, divinyliketonin tai metyleenibisakryyliamidin; ja mahdollisesti aromaattisen monovinylideeniyhdisteen, kuten styreenin, additio-

10 kopolymerointituotetta voidaan myös käyttää lievästi emäksisenä hartsina.

Edullisia lievästi emäksisiä hartseja ovat styreenin ja divinylibentseenin kopolymerin sekundaariset amiinijohdannaiset, kuten DOWEX[®] 66, jota myy The Dow

15 Chemical Company.

Sovellettaessa tätä keksintöä käytäntöön prosessin glukoosivirta käsitellään perätysten (1) voimakkaasti hapanta hartsia sisältävällä hartsikerroksella, (2) lievästi emäksistä hartsia sisältävällä hartsikerroksella ja

20 (3) lievästi hapanta hartsia sisältävällä hartsikerroksella sellaisissa olosuhteissa, jotka riittävät anionien, kationien ja värien aiheuttavien aineiden poistamiseen halutussa määrin glukoosia sisältävästä prosessivirrasta.

25 Nämä olosuhteet riippuvat monenlaisista tekijöistä, mm. siitä, mitä nimenomaista voimakkaasti hapanta, lievästi emäksistä ja lievästi hapanta hartsia käytetään, anionien, kationien tai väriä aiheuttavien aineiden pitoisuudesta glukoosia sisältävässä prosessivirrassa ja muista vastaavista seikoista.

30

Vaikka panosmaista ioninvaihtotekniikkaa voidaan käyttää, yleensä tätä keksintöä käytäntöön sovellettaessa jatkuva tekniikka, jossa prosessin glukoosivirta kulkee jatkuvana, joko ylöspäin tai alaspäin, yksittäisten hart-

35 sien muodostamien hartsikerrosten läpi, on edullinen.

Yleensä kunkintyyppinen hartsi on omassa säiliössään tai pylväässään, jotta vältetään yksittäisten hartsien sekoittuminen keskenään käsittelyn tai sitä seuraavan regeneroinnin aikana. Vaihtoehtoisesti voi yksi ainoa pylväs sisältää toisistaan erillään kahta tai useampaa hartsia.

On esimerkiksi usein edullista, että voimakkaasti hapan hartsi on pylväässä, jota seuraa lievästi emäksistä ja lievästi hapanta hartsia toisistaan erillään sisältävä pylväs. Sellaisessa tapauksessa lievästi emäksinen ja lievästi hapan hartsi pidetään erillään ja sekoittumattomina nestettä läpäisevää, mutta hartsia läpäisemätöntä levyä, verkkoa tai väliseinää käyttäen.

Käytettävät lievästi happaman, voimakkaasti happaman ja lievästi emäksisen hartsin suhteelliset määrät sekä yksittäisten hartsien läpi kulkevan, glukosia sisältävän prosessivirran virtausnopeus riippuvat monista seikoista, mm. yksittäisten ioninvaihtohartsien kapasiteetista (so. niiden ionien kokonaismäärästä, jotka hartsi kykenee erottamaan glukosia sisältävästä prosessivirrasta) ja kinetiikasta (so. nopeudesta, jolla ionit erottuvat glukosia sisältävästä prosessivirrasta), glukosia sisältävän prosessivirran koostumuksesta, prosessivirran sisältämien anionien ja kationien pitoisuuden halutusta alenemisesta ennen isomerointia sekä muista vastaavista seikoista. Anionien, kationien ja väriä aiheuttavien aineiden poistamiseksi halutussa määrin liuoksesta glukosia sisältävä prosessivirta johdetaan yleensä edullisesti voimakkaasti happaman hartsin ja lievästi emäksisen hartsin läpi suurin piirtein yhtä suurella nopeudella, joka vaihtelee tavallisesti niin, että hartsin läpi tunnissa kulkevan glukosia sisältävän prosessivirran tilavuus on suuruudeltaan 0,5 - 10 kertaa hartsikerroksen tilavuus (so. nopeus on 0,5 - 10 kerrostilavuutta (BV) prosessivirtausta tunnissa). Tavallisesti prosessivirta johdetaan edullisesti kunkin hartsikerroksen läpi nopeudella 1 - 5

BV:a tunnissa. Vaihtoehtoisesti glukoosia sisältävä prosessivirta voidaan johtaa lievästi emäksisen hartsin läpi jopa nopeudella 40 BV:a tunnissa, edullisesti 5 - 20 BV:a ja vielä edullisemmin 10 - 15 BV:a tunnissa.

5 Eri hartseja käytetään edullisesti sellaisina määrinä, että yksittäiset hartsit kuluvat loppuun suunnilleen samaan aikaan. Koska glukoosia sisältävän prosessivirran haluttu virtausnopeus sekä voimakkaasti happaman että lievästi emäksisen hartsin läpi on yleensä
10 suunnilleen sama, käytännössä voimakkaasti hapanta hartsia käytetään edullisesti 0,8 - 1,2 ekvivalenttia yhtä ekvivalenttia kohden lievästi emäksistä hartsia (so. prosessivirta käsitellään edullisesti 0,8 - 1,2 ekvivalentilla kationinvaihtopaikkoja kutakin ekvivalenttia
15 kohden anioninvaihtopaikkoja), joka määrä vastaa tavallisesti 0,9 - 1,1 tilavuusyksikköä voimakkaasti hapanta hartsi kutakin käytettävää 1,0 - 1,2 tilavuusyksikköä kohden lievästi emäksistä hartsia. Edullisesti voimakkaasti hapanta hartsia käytetään 0,9 - 1,1 ekvivalenttia
20 yhtä ekvivalenttia kohden lievästi emäksistä hartsia. Edullisimmin lievästi emäksistä hartsia käytetään hieman yli ekvivalenttisen määrän voimakkaasti happamaan hartsiin nähden.

Koska glukoosia sisältävän prosessivirran virtaus-
25 nopeus lievästi happaman hartsin läpi voi olla huomattavasti suurempi kuin etenemisnopeus voimakkaasti happaman tai lievästi emäksisen hartsin läpi, lievästi hapanta hartsia käytetään vastaavasti pienempiä määriä. Yleensä lievästi hapanta hartsia käytetään määrinä, jotka ovat
30 0,05 - 0,7, edullisesti 0,1 - 0,5, kertaa voimakkaasti happaman hartsin ja lievästi emäksisen hartsin tilavuus.

Glukoosia sisältävän prosessivirran käsittely hartseilla toteutetaan tavallisesti lievästi korotetuissa lämpötiloissa, esimerkiksi noin 40 - 80°C:ssa, ja ilma-
35 kehän tai sitä vähän korkeammassa paineessa, esimerkiksi 1 - 5 atm:n (101 - 507 kPa:n) paineessa.

Hartsin kuluttua loppuun se regeneroidaan myöhempää uudelleenkäyttöä varten käyttäen menettelytapoja, jotka ovat alalla tunnettuja juuri kysymyksessä olevan tyyppisen hartsin regeneroimiseksi. Yleensä lievästi hapan ja voi-

5 makkaasti hapan hartsi voidaan regeneroida käyttäen jotta-

kin regeneroivaa ainetta, kuten rikki- tai suolahappoa, yleensä suolahappoa, joka vaihtaa hartsiin sitoutuneet kalsium-, magnesium- ja kaliumionit sekä muut kationit H^+ -ioneihin. Yleensä sekä lievästi hapan että voimak-

10 kaasti hapan hartsi voidaan regeneroida samaa happovirtausta käyttäen johtamalla mainittu happovirtaus lievästi happaman hartsin läpi ja sen jälkeen voimakkaasti happaman hartsin läpi.

Lievästi emäksinen hartsi regeneroidaan tavanomaisia regeneroivia aineita, kuten natriumhydroksidin, natriumkarbonaatin tai ammoniumhydroksidin vesiliuosta, käyttäen. Yleensä regeneroivana aineena käytetään ammonium- tai natriumhydroksidia, jolloin lievästi emäksisen hartsin sulfaatti- ja kloridimuoto muuttuu hydroksidimuotoon.

20 Regeneroinnin jälkeen regeneroidut hartsit huuhdellaan yleensä deionisoidulla vedellä hartsiin mahdollisesti loukkuun jääneen tai absorboituneen regenerantin poistamiseksi. Tavanomaisia menettelytapoja käytettäessä pitkien käsittelyjaksojen jälkeen vaaditaan jopa 20 - 30 BV:a

25 huuhteluvettä sen varmistamiseksi, että lievästi emäksiseen hartsiin loukkuun jääneen tai absorboituneen natriumin määrä laskee halutun alhaiselle tasolle. Sen sijaan tämän keksinnön mukaista menetelmää käytettäessä tarvitaan regeneroinnin jälkeen yleensä vain 3 - 4 BV:a huuhteluvettä, koska mahdollinen natrium, jonka lievästi emäksinen hartsi on absorboinut regeneroinnin aikana ja joka on sen jälkeen huuhdeltu glukosia sisältävällä prosessivirralla, poistetaan sen jälkeen prosessivirrasta ennen isomerointia lievästi happamalla hartseilla. Tämä tarvittavien huuhteluvesimäärien pieneneminen lyhentää kunkin

30 käyttöjakson tuottamatonta aikaa, mikä vastaavasti lisää tuotantotehoa.

Toteutusmuodossa, jossa lievästi hapan ja lievästi emäksinen hartsi ovat sekoittamattomina yhdessä pylväässä, regenerointi tehdään edullisesti johtamalla alkalinen vesiliuos, esimerkiksi natriumhydroksidiliuos, molempien hartsien läpi ja sen jälkeen hapan vesiliuos, esimerkiksi suolahappoliuos, lievästi happaman hartsin läpi.

Isomeroinnin tuloksena saatava glukoosi-fruktoosi-seos saadaan edullisesti talteen tavanomaisia alalla tunnettuja menettelytapoja käyttäen. Runsasfruktoosisen maissisiirappituotteen talteenotto sisältää yleensä edullisesti puhdistusvaiheen, jossa glukoosi-fruktoosi-seoksesta poistetaan tuhka-aineet ja väri käsittelemällä seos perätysten toista voimakkaasti hapanta hartsia sisältävällä hartsikerroksella ja sitten toista lievästi emäksistä hartsia sisältävällä hartsikerroksella. Tässä puhdistusvaiheessa käytettävän lievästi emäksisen hartsin regeneroinnin jälkeen tarvittavien huuhteluvesimäärien pienentämiseksi glukoosi-fruktoosi-seos käsitellään voimakkaasti happamalla hartsilla ja lievästi emäksisellä hartsilla puhdistamaisen jälkeen lievästi happamalla hartsilla.

Tämän puhdistuksen jälkeen glukoosi-fruktoosi-seos tavallisesti väkevöidään poistamalla seoksesta vettä esimerkiksi haihdutinta käyttäen. Lisäksi seokselle tehdään usein tämän jälkeen rikastuskäsittely, jossa seoksen fruktoosipitoisuutta nostetaan, edullisesti käyttäen kalsium-ionimuodossa olevaa kationinvaihtohartsia, jota usein nimitetään "erotushartsiksi", ja mahdollisesti viimeistelykäsittely, jossa poistetaan eräät aineet (esim, silika, bentseenisulfonihappojohdannaiset ja heikot hapot), jotka voivat destabiloida nesteitä tehdastyövalmisteisissa ruoka-ainevälikkeissä ja virvoitusjuomissa, käyttäen hartsikerrosta, joka on voimakkaasti happaman kationinvaihtohartsin ja voimakkaasti emäksisen anioninvaihtohartsin seos.

Patenttivaatimukset:

1. Parannettu menetelmä runsasfruktoosisen maissi-
siirapin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että
5 glukoosia sisältävä prosessivirta käsitellään perätysten
voimakkaasti happamalla kationinvaihtohartsilla ja anionin-
vaihtohartsilla, ennen kuin ainakin osa glukoosista iso-
meroidaan entsymaattisesti fruktoosiksi, mainittuun mene-
telmään sisältyvän parannuksen ollessa se, että glukoosia
10 sisältävä prosessivirta käsitellään lievästi happamalla
hartsilla, sen jälkeen, kun prosessivirta on käsitelty voi-
makkaasti happamalla ~~hartsilla~~ ja anioninvaihtohartsilla,
mutta ennen entsymaattista isomeroointia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
15 t u n n e t t u siitä, että anioninvaihtohartsina on lie-
västi emäksinen hartsi.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että lievästi emäksinen hartsi on
akryyli- tai metakryylihapon silloittunut polymeeri tai
20 kopolymeeri.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että lievästi emäksinen hartsi on
tyypiltään suurihuokoinen hartsi, jonka tilavuuskeskimää-
räinen hiukkaskoko on 0,3 - 1,2 mm.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä,
25 t u n n e t t u siitä, että voimakkaasti hapan hartsi on
suurihuokoinen styreenin ja ristosidoksia muodostavan mono-
meerin sulfonoitu kopolymeerihartsi ja lievästi emäksinen
hartsi on styreenin ja ristosidoksia muodostavan monomeerin
30 suurihuokoisen kopolymeerin sekundaarinen amiinijohdannai-
nen.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että fruktoosi-glukoosi-seos käsi-
tellään ennen entsymaattista isomeroointia perätysten voi-
35 makkaasti happamalla kationinvaihtohartsilla ja voimakkaas-
ti emäksisellä anioninvaihtohartsilla.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että fruktoosi-glukoosi-seos käsi-
tellään peräkkäisten, voimakkaasti happamalla ja lievästi
emäksisellä hartsilla käsittelyjen jälkeen lievästi happa-
malla hartsilla.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että lievästi hapan hartsi on
akryyli- tai metakryylihapon silloittunut polymeeri tai
kopolymeeri.

Patentkrav:

1. Förbättrat förfarande för framställning av majssirap med hög fruktoshalt, varvid en glukoshaltig
5 procesström i sekvens behandlas med ett starkt surt
katjonbytarharts och sedan i ett anjonbytarharts före
enzymisomeriseringen av åtminstone en del av glukoset
till fruktos, k ä n n e t e c k n a t därav, att den
glukoshaltiga procesströmmen kontaktas med ett svagt
10 surt harts efter behandlingen av procesströmmen med
det starkt sura hartset och anjonhartset men före enzym-
isomerisationen.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att anjonbytarhartset är ett svagt
15 basiskt harts.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att det svagt sura hartset är en
förnätad polymer eller sampolymer av akryl- eller meta-
krylsyra.
- 20 4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att det svagt sura hartset är ett
harts av makroporös typ med en medelpartikelvolymstorlek
av 0,3-1,2 mm.
5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e -
25 t e c k n a t därav, att det starkt sura hartset är ett
sulfonerat sampolymerharts av styren och en förnätande
monomer av den makroporösa typen och att det svagt basis-
ka hartset är ett sekundärt aminderivat av en styren-
sampolymer av makroporös typ och en förnätande monomer.
- 30 6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att fruktos/glukosblandningen ef-
ter enzymisomerisationen i sekvens kontaktas med ett
starkt sur katjonbytarharts och ett starkt basiskt anjon-
bytarharts.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att fruktos/glukosblandningen
efter den i sekvens skeende behandlingen av blandningen
med det starkt sura hartset och det svagt basiska hart-
5 set behandlas med ett svagt surt harts.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att det svagt sura hartset är den
förnätade polymeren eller sampolymeren av akryl- eller
metakrylsyra.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökninga

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US P 3784409 (C13K 9/00), P 3985648 (C02B 1/42),
P 3690948 (C13K 9/00), P 2753279 (127-46)

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

27/1-88 Jouko Mäkelä
Allekirjoitus