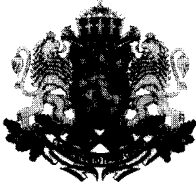


РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ
ЗА
ИЗОБРЕТЕНИЕ

(11) 97580A
(51) C13F 1/04
C13F 1/02
C13K 11/00

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

<p>(21) Заявителски № 97580 (22) Заявено на 26.03.1993 (24) Начало на действие на патента от:</p>			<p>(71) Заявител(и): A.E.STALEY MANUFACTURING COMPANY , , DECATUR,IL , DECATUR,IL (US) ; (72) Изобретател(и): LILLARD , DONALD W . , DECATUR,IL (US) ; SCHANEFELT , ROBERT V . , DECATUR,IL (US) ; TANG , DANIEL K . , DECATUR,IL (US) ; DAY , GARY A . , DECATUR,IL (US) ; MALLEE , FRANCIS M . , DECATUR,IL (US) ; SCHWAB , LAWRENCE R . , LAFAYETTE,IN (US) ; PECKOUS , LARRY W . , DECATUR,IL (US) ; (74) Представител по индустриална собственост:</p>
<p>Приоритетни данни</p>			
(31)	(32)	(33)	<p>(86) № на PCT заявка: (87) № и дата на PCT публикация:</p>
<p>(41) Публикувана заявка в бюлетин № 11 02.12.1994</p>			
<p>(45) Отпечатано на</p>			
<p>(46) Публикувано в бюлетин № на</p>			
<p>(56) Информационни източници:</p>			
<p>(62) Разделена заявка от рег. №</p>			

(54) МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА КРИСТАЛНА ФРУКТОЗА

(57) Методът е комплексен и по него се получават два продукта кристална фруктоза и течен подсладител, например сироп с високо съдържание на фруктоза, от изходна суровина, съдържаща декстроза. Част от декст розата се изомеризира до фруктоза и полученият разтвор, съдържащ декстроза и фруктоза, се фракционира до получаване на разтвор с високо съдържание на фруктоза. Последният се подлага на кристализация з а получаване на фруктоза, а остатъчната матерна течност след това се смесва с разтвори, съдържащи декстроза, при което се получава течният подсладител.

11 претенции, 0

BG 97580A

~~КОМЕРСЕН~~ МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА КРИСТАЛНА ФРУКТОЗА

ОБЛАСТ НА ПРИЛОЖЕНИЕ

Настоящото Изобретение^{то} се отнася до получаване на захари за хранителни цели. В частност, то се отнася до получаване на фруктоза при изомеризация на декстроза. По-специално изобретението се отнася до едновременно получаване на безводна кристална фруктоза и на сироп, съдържащ фруктоза и декстроза.

Също така ~~от специфична важност~~ ^{СА ВКЛЮЧЕНИ} са метод за кристализация на фруктоза от разтвор на фруктоза при охлаждане, така че да се получат различаващи се степени на пресичане по време на различните периоди от израстване на кристалите, както и метод за получаване на пречистен и концентриран сироп от фруктоза.

ПРЕДШЕСТВУВАЩО СОСТОЯНИЕ НА ТЕХНИКАТА

Течна фаза на продукти на фруктозата

Фруктозата е монозахарид, високо ценен като питателен подсладител. Голяма част от фруктозата се добива от зърнено нишест като основната форма в която се произвежда продукта е сироп с високо съдържание на фруктоза /СДСФ/. Сиропите в търговската мрежа съдържат от 45 до 90 тегл. % фруктоза спрямо сухо твърдо вещество /с т в/. /както се използва по-надолу в описанието, включително и в претенциите, обозначението "с т в" означава "тегловни проценти спрямо сухо твърдо вещество" /. Остатъкът е предимно декстроза. Сиропът /СДСФ/, обикновено използван като заместител на захарозата в безалкохолни напитки съдържа 55 %

фруктоза, 41 % декстроза и 4 % висши захариди / всички проценти са спрямо "ств"/. Съдържанието на твърди вещества в такъв сироп е обикновено около 77 %.

В производствения процес получаването на ССС започва с ензимно разграждане на пречистена каша от нишесте. Основният източник на сурови материали е зърнено нишесте, получено при процеса на влажно смилане. Обаче може да се използва и нишесте с подобна чистота от други източници.

В първия етап на един типичен метод за работа нишестената каша се мелира чрез варене при висока температура. Мелралото нишесте след това се разлага и превръща в декстрин с помощта на термостабилна алфа-амилаза в непрекъсната дву-етапна реакция. Продуктът от тази реакция е разтворим декстринов хидролизат с дектрозен еквивалент /де/ 6-15, подходящ за следващия етап на превръщане в захаря.

След провеждане на процеса на разграждане до декстрин при температура на 10-15 де-хидролизата се нагледат за етапа на озахаряване. По време на озахаряването хидролизатът се хидролизира по-нататък до декстроза под ензимното действие на глюкоамилаза. Захаряването може да се проведе на порции, в повечето от модерните заводи озахаряването се провежда в непрекъснат процес. При непрекъснато провеждане на реакцията на озахаряване към 10-15 де-хидролизат след нагласяване на подходящите рН и температура се прибавя глюкоамилаза. Съставът на типичната, получена при високо-декстроно озахаряване въгледородна течност е следния: 94-96 % декстроза, 2-3 % малтоза, 0.3-0.5 % малтотриоза и 1-2 % висши захариди, като всички проценти са дадени спрямо сухо твърдо вещество. Обикновено полученият продукт съдържа от 25 до 37 % сухо вещество. Този високо-декстрозен хидролизат след това се пречиства до получаване на съдържа-

ща декстроза изходна суровина за следващия процес на изомеризация.

Необходимо е да се получи изходна декстроза-съдържаща суровина с много високи качества за провеждане на изомеризацията, за да може получаващия се като краен продукт сироп с високо съдържание на фруктоза /ССС/ да бъде много слабо оцветен и да има ниско пепелно съдържание. Висока чистота на изходната суровина е необходима също и за ефективно използване на колоните с имобилизирана изомераза.

Колоните за провеждане на ензимна изомеризация, съдържащи имобилизирана изомераза се използват непрекъснато за период от няколко месеца. През време на този период през колоните преминава много голям обем от декстроза-съдържаща изходна суровина. Изключително малки количества от онечистващи вещества, като пепел, метални йони и/или протеин, които се намират в изходната суровина могат да се натрупат и да доведат до понижаване на продуктивността на ензима. По тази причина декстрозната изходна суровина се пречиства до оцветеност от 0.1 /С₅₀ x 100/ и до проводимост от 5-10 микроома⁻¹.

След като се обработи с въглен, филтрира и демонизира, високо-декстрозната течност се изпарява и концентрира до степен на кристализация, при което е подготвена за провеждане на изомеризацията. В допълнение, изходната суровина се обработва химически чрез прибавяне на магнезиеви йони, които от една страна активират имобилизираната изомераза и от друга притежават конкурентно задържащо въздействие на всички налични в утайката калциеви йони, които са силни инхибитори на изомеразата.

Процесът на изомеризация, при който част от декстрозата се превръща във фруктоза обикновено се провежда в поток, съдържащ 94-96 % /с т в/ декстроза и 4-6 % /с т в/ висши захариди, при

40-50 / сухо вещество. потокът е с рН от 7.5-8.2 и температура 25°C и се подлага под въздействието на ензима изомеразата в продължение на 1/2 до 4 часа при 55-65°C.

Превръщането на глюкозата във фруктоза е обратим процес с равновесна константа около 1.0 при 60°C. Поради това може да се очаква, че при състояние на равновесие ще се получи около 47-48 / фруктоза, при използване на изходната суровина със съдържание на 94-96 / декстроза / глюкоза/. Обаче, степента на протичане на процеса на изомеризация е близо до равновесната точка показва, че е по-омагороазумно реакцията на изомеризация да се прекъсне при степен на превръщане от около 42 / фруктоза, за да се осигури на практика оптималното време за пребиваване на реакционната смес в реактора.

В използваните изо-колони / колони с имобилизирана изомераза/, степента на превръщането на декстроза / глюкоза/ във фруктоза е пропорционална на ензимната активност на имобилизираната изомераза. Тази активност намалява с течение на времето по един приблизително експоненциален начин. Когато колоната е нова и активността е висока, дебитът на потока от изходна суровина през колоната е относително висок, докато по-краткото време на пребиваване на изходния продукт в колоната осигурява постигане на степен на превръщане във фруктоза от 42 / . Когато времето на използване на колоната се увеличава, дебитът на изходната суровина която протича през колоната трябва да се намалява пропорционално, за да се осигури по-дълго време за протичане на изомеризацията, в съответствие с понижената активност, така, че да се постигне константна степен на превръщане.

На практика се използва множество от изо-колони, за да се намалят колебанията в производството, свързани с капацитета и степента на конверсия. При такова организиране на производството

всяка колона може да действа по същество независимо от другите: варяването на общия дебит на изо-колониите трябва да се запазва в относително тесни граници, поради необходимостта от изпаряване и провеждане на следващите довършителни операции. На практика дебитът не може за се контролира прецизно през цялото време, така че да се получава поток от 42 % фруктоза, но това може лесно да се постигне като общо равнище.

Един от най-критичните параметри за провеждане на метода е рН във вътрешността на изо-колониите. Работното рН е обикновено една компромисна стойност между рН-стойността при максимална активност /обикновено около рН 8/ и рН-стойността при максимална стабилност /обикновено около рН от 7.0 до 7.5/. Това се усложнява от факта, че изходната декстрозна суровина няма стабилна рН при температури около 60°C. Настъпват някои процеси на разпадане, при които се отделят киселинни странични продукти, които предизвикват спадане на рН в изо-колониата по време на провеждане на процеса.

След изомеризацията типичен етап от производствения процес е вторично пречистване на получения 42 % сироп с високо съдържание на фруктоза. По време на химическото третиране и провеждане на изомеризацията, когато изходната суровина се държи при по-високо рН и температура в определен период от време се получава допълнително оцветяване на продукта. Продуктът съдържа също така допълнително малко неорганични онечиствания от химикалите, доавени по време на изомеризацията. Тези оцветяващи и онечистващи вещества се отстраняват чрез вторична обработка с въглен и през моносоменни системи. Рафинираният 42 % сироп /ССС/ след това обикновено се подлага на изпарение до получаване на 71 % твърдо вещество, който продукт е готов за продажба.

Използването на активиран въглен за пречистване на захарни сиропи общо взето е познато. В патент на САЩ № 1,979,781 е описано смесване на суров захарен сироп /между другото на сироп, който не е смесен с глюкоза или с инертна захар/ при 60° ВГХ /60 % сухо вещество/ с 1 до 2 % тегл. активен въглен при нагряване за кратък период от време до 134° С. В патент на САЩ № 2,763,580 подробно е описано обработване на захарни разтвори /напр. на захари от тръстика, цвекло или от зърна/ със съдържание на твърдо вещество между 10 и 60 % , по-специално от 20 до 56 % тегловни при 125 до 200° F с активиран въглен. В патента е описано, че може да бъде проведено частично обработване при една концентрация или други условия, след което третирането с въглен може да се завърши при по-високи концентрации на разтвора /получени чрез изпарение/ или при други условия.

В много патенти отнасящи се до получаване на захарни сиропи от зърна, съдържащи фруктоза между другото е описано обработване с въглен и следващо концентриране на водните разтвори, които имат различна концентрация на фруктоза /с т в/ и различни количества сухо вещество. В патенти на САЩ № 3,383,245 и 3,390,948 е описано обработване на сиропи, съдържащи фруктоза с около 20 % /с т в/ фруктоза и около 40 % сухо твърдо вещество с активен въглен и следващо концентриране на сиропа /напр. чрез изпаряване до 70-83 % сухо вещество/.

В патент на САЩ № 3,684,574 е описана третиране с въглен на сироп, съдържащ около 20 % /с т в/ фруктоза при сухо вещество около 20 % и следващо концентриране на сиропа. В патент на САЩ № 4,395,292 е описано захарване на разделителни колони с обработена с въглен смес от фруктоза и декстроза със съдържание на сухо вещество от 10 до 70 % , за предпочитане 40 % и

и следващо концентриране на екстрактите, съдържащи фруктоза. В последния патент /'892/ е описано, че могат да се получат екстракти, съдържащи над 90 % фруктоза и конкретно в пример 7 е посочено, че при зареждане на фракционираща колона с разтвор съдържащ 40 % сухо вещество се получава фракция със съдържание на 100 % /с т в/ фруктоза при 9 % сухо твърдо вещество.

Полученият сироп /СДСЧ/ след провеждане на изомеризацията обикновено съдържа 12 % фруктоза, 52 % непревърнатата декстроза и около 3 % олигозахариди. По съображения, описани по-горе, този продукт представлява практически максималното количество от фруктоза, получаващо се при процеса на изомеризация. С цел да се получи по-голяма концентрация на фруктоза е необходимо селективно концентриране на фруктозата. За тази цел не могат да намерят приложение много от обичайните техники на разделяне, тъй като различията между двата изомера с едно и също молекулно тегло са малки. Обаче, фруктозата образува с предпочитание комплекси с различни катиони, като например с калция. Тази разлика е използвана за създаване на производствени методи за разделяне на изомерите.

Съществуват два основно различаващи се метода за промишлено приложение, които понастоящем са приложими за различни случаи на пречистване на фруктоза. И в двата случая се използват смоли в предпочитана катионна форма в запълнена с пълнеж систем. При единия от методите се използва неорганична смола, водеща до селективна молекулна абсорбция на фруктозата /вж Р. менсен, "метод за фракциониране на сироп с високо съдържание на фруктоза", Абстракти на института по инженерна химия, 85-та национална среща, Филадельфия, 1978 г/.

при втория от промишлено прилаганите се методи се използват органични смоли /вж статията на К. Уепкагаасъвгаагаагаа

относно пречистване на биомолекули, Влугме Ендерс, 6: 37-43, 1982/. Когато през фракционираща колона се пропусне воден разтвор на декстроза и фруктоза /напр. 42 % сироп с високо съдържание на фруктоза/, то фруктозата се задържа от смолата в по-голяма степен в сравнение с декстрозата. Като елуент се използва демонизирана и освободена от кислород вода. Обикновено разделянето се осъществява с колона, запълнена с пълнеж от финозърнеста ниско омрежена полистиренсулфонаткатионно обменна смола, при използване на калциевата сол, като предпочитана форма. Обогатеният продукт, който съдържа приблизително 90 % фруктоза е отбелязан като много обогатен сироп, съдържащ фруктоза получена от зърнена нишесте /МОФС/. Тази МОФС фракция може да се смесва с 42 % СВСФ /изходният материал/, до получаване на продукти, които имат съдържание на фруктоза между 42 и 90 %. Най-типичният от тези продукти е сиропът с 55 % съдържание на фруктоза, който е наречен обогатен фруктозен сироп от зърна /ОФС или 55 ОФС/. В патент на САЩ № 4,395,292 е даден пример /пример 1/ за фракционирание на смес от фруктоза и декстроза в различни фракции и смесване на обогатените на фруктоза фракции до получаване на сироп със съдържание на фруктоза 55.8 % /с т в/. В същия този пример е описано, че се получават единични фракции с висока концентрация на фруктоза /напр. 75.1 % /с т в//, както и комбинирани фракции с по-ниска концентрация на фруктоза /напр. 64.5 % /с т в/ се комбинира с 53.2 % /с т в/ фруктоза/.

Обработката на други потоци от пречистването в процеса на фракционирание е един важен въпрос за обсъждане. Най-общо богатите на декстроза рафинирани потоци се връщат към декстрозната изходна суровина, с която се захранва изо-колонната система за следващо превръщане в 42 % СВСФ. Потокът от пречистването, съдържащ декстроза и фруктоза, който съдържа по-високо ниво на

фруктоза, в сравнение с това на изходната суровина може да се рециклира през фракционната колона за запазване на високо ниво на твърдите вещества и намаляване на количеството на използваната вода. Рафинираният поток, богат на олигозахарици може да бъде рециклиран в системата на озахаряване.

Тъй като се използва вода като елуираща среда, това оказва голямо влияние върху общата изпарителна натовареност на системата. Така, най-важният параметър на конструкцията, диктуващ общия икономически процес е оптимизирането на добива на твърд продукт с приемлива чистота при намаляване до минимум на разреждащия ефект на елуента. Ефективността на захранване и използване на вода трябва да бъде увеличена за получаване на оптимален добив. Добивът е от важно значение за да се намалят разходите по повторна изомеризации.

Методи, подходящи за постигане на тези цели включват техниката на рециклиране, по-добро балансиране на смолите с подходящо преразпределяне на групата от колони и добавяне на многократни входни и изходни точки в колоните. Този подход може да бъде използван за повишаване на чистотата и добива на продукта.

В серията от фракциониращи колони и малкото забележимо повишаване на изходната суровина, която се подава във фракциониращите колони води до по-високо ниво на получаваната фруктоза, което се изразява в по-широка изгода от продукцията, чрез повишаване на добивите и чистотата на продукта. На практика това се отразява върху максималното оптимизиране на съотношенията на обема на изходната суровина, спрямо обема на смолата за определен цикъл, намаляване до минимум на съотношението на водата, необходима в колоните спрямо обема на смолата в цикъла и внимателно разпределение на течността в колоните.

Продукти на фруктозата в твърда фаза

Известни са методи за кристализация на фруктоза. Така напр. кристална фруктоза може да се получи чрез прибавяне на абсолютен алкохол към сироп, получен при киселинна хидролиза на инулин /Baker et al., *Math. Biol.*, *Std. Org. C* 440,399, 1942/. Получаване на фруктоза от декстроза е описано в патент на САЩ № 2,354,664, а в патент на САЩ № 2,729,587 е описано получаване на фруктоза от сукроза /захароза/ при ензимно превръщане.

Фруктозата образува орторомбични бисфероидални призми из алкохол, които се разпадат при около 103-105°C. Познати са също хемихидратна и дихидратна кристални форми на фруктозата, но е за предпочитане да се избегне образуването на тези форми, тъй като фактически те са по-хидроскопични от безводните форми и имат точки на топене близки до стайната температура. Тези свойства на кристалните форми на фруктозата много затрудняват работата с тях.

Разтворима кристална фруктоза /FKW/ се приготвя чрез метод при който органичен разтворител, като денатуриран етилов алкохол се смесва с поток, съдържащ висока концентрация на фруктоза /95 % с т в/. Този поток кристализира при охлаждане, като се образува чиста кристална фруктоза. Продуктът се центрофугира, за да се отдели от матерната луга, разтворителят се отдели и продуктът се изсушава.

В патент на САЩ № 4,199,374 е описан метод за получаване на FKW. Фруктозата кристализира из разтвор на MFC /много обогатен фруктозен сироп/ в етанол. Разтворът се посипва с фини кристали от фруктоза или глюкоза. Кристалите се отделят чрез филтриране, центрофугиране или други подходящи начини. След това кристалите се промиват с алкохол и се сушат във вакуум. Съдържанието на влага в алкохола и сиропа при този метод трябва много внимателно да се контролират, така че да се полу-

чат свободно изсипващи се фини кристали от фруктоза.

Възможно е също да се получи просто изсушен фруктозен подсладител /ИФЛ/. Методът за получаването му се състои в изсушаване на фракции, получени при фракционирането с високо съдържание на фруктоза в 5% въртящи се сушилни, след което се сортират през сортировъчни сита и мелница. В патент на САЩ №

4,517,021 е описано получаването на такава гранулирана, полукристална твърда фруктоза, която съдържа по-малко от 2 тегл. % вода. В патента се посочва, че около 60 % тегл. от продукта представлява кристална фруктоза и по-малко от 35 тегл. % от продукта е аморфна фруктоза. Използва се барабанна сушилна с въздух, която е с първоначална температура от 50-80°C. Част от получения твърд фруктозен продукт се рециклира и служи като инициатор на кристализацията.

Един от недостатъците на метода за получаване на ИФЛ е този, че продукта не може да бъде наречен чиста фруктоза, тъй като това е тотален /общ/ захарен продукт и не отговаря на изискванията от Кодекса за хранителни химикали критерии за "фруктоза". Още повече той не е напълно кристален, поради което е по-хигроскопичен и поради това с него по-трудно се борави при условия на повишена влажност в сравнение с кристалната фруктоза.

За получаване на кристална фруктоза може да се използва и метод с вода. Обикновено такъв метод изисква изходна суровина с високо съдържание на фруктоза, която се охлажда до изкристализиране на фруктозата от разтвора. Такъв метод е описан в няколко публикации.

В патент на САЩ № 3,513,023 е описан метод за получаване на кристална безводна фруктоза от воден разтвор на фруктоза /минимум 95 % сухо вещество/. Стойността на рН на разтвора

трябва да бъде между 3.5 и 8.0. Разтворът на фруктозата се концентрира във вакуум до получаване на водно съдържание между 2 и 5 %. Разтворът се охлажда до 60-85°C, поръсва се с кристална фруктоза и се разбърква енергично при задържане на температурата в граници 60-85°C. В патента се посочва, че при тези условия се получава кристална маса, която след бавно охлаждане може да се напука или раздробя и след изсушаване от нея се получава нелеплива, свободно сипеща се фино-кристална пудра. В патента е посочено, че по този метод се избягва образуването на стъклообразен продукт, което обикновено се случва, когато разтвор на фруктоза от този вид се концентрира във вакуум и след това се остава да се охлади по обикновения начин.

В патент на САЩ № 3,883,365 е описано изкристализиране на фруктоза из воден разтвор на фруктоза и глюкоза с 90 % сухо вещество и съдържащо 90-99 % /с т в/ фруктоза. Разтворът е наситен /53-65°C/. Фруктозата кристализира из разтвора при добавяне на кристали от фруктоза с хомогенен размер на кристалите. Образуването на нови кристали се намалява до минимум чрез запазване на дистанциите на кристалите, които се посипват, за да предизвикат кристализация от всеки недоимък и запазване на степента на пренасищане между 1.1 и 1.2. Обемът на разтвора се увеличава непрекъснато или на етапи докато продължава кристализацията. Посочено е, че оптималното рН на фруктозния разтвор е 5.0, както и това, че получените по този начин кристали имат средна големина между 200-600 микрона. Кристалите се отделят от разтвора чрез центрофугиране.

В патент на САЩ № 3,928,062 е разкрито получаване на безводна кристална фруктоза чрез посипване с кристали на разтвор, съдържащ 83-95.5 % /сухо вещество/ общи захари, съдържащи 88-99 % фруктоза. Кристализацията може да се извърши чрез обик

новено охлаждане на разтвора при атмосферно налягане или чрез изпаряване на водата при понижено налягане. Образуването на хемихидрат и дихидрат се избягва чрез извършване на кристализацията при определени граници на концентрация на фруктоза и температура. Тези граници лежат в областта на пренасищане под точката в която започва кристализацията на хемихидрата. Там е посочено, че матерната муга може да се използва повторно за кристализация на следващи количества от продукта при работа по същия начин без друго допълнително третиране. Приоавянето на кристали, които служат като зародиш на кристализацията се осъществява чрез суспендиране в разтвора на предварително приготвени кристали.

В патент на САЩ № 4,199,373 е описан метод за получаване на кристална фруктоза, чрез внасяне на 2-15 тегл. % кристални зародиши от фруктоза във фруктозен сироп с концентрация 88-96 % /с т в/ и оставяне на разтвора да кристализира при температура около 50 до 90°F при относителна влажност под 70 %. В патента е посочено, че необходимото време за кристализация е от 1 до 72 часа. Кристалите, получени по този метод имат форма на големи сачми.

В патент на САЩ 4,164,429 е описан метод и апарат за производство на зародиши за кристализация. Използва се серия от центрофугни сепаратори, за да се селектират зародишни кристали от обработен със зародиши сироп, които ^{7a} имат предварително определен обхват на големина.

Кристалizacionни криви на охлаждане

Охлаждането на наситени или пренаситени разтвори до изкристализиране на веществото от тях естествено е познато.

Известно е също така, че естественото охлаждане на наситен или пренаситен разтвор често води до отделване на зародиши,

които способстват за получаване на нежелани големи разлики в разпределението на размерите на кристалния продукт. Напр. в енциклопедия на химичната технология, том 7, стр. 243-285 /Kirk-Othmer, издателство John Wiley & Sons, на Ню Йорк, трето издание, 1979/ е посочено, че при естествено охлаждане в пренаситения разтвор настъпва пикообразно бързо образуване на зародиши на кристализацията. В статията е описано, че при условия на контролирано охлаждане може да се задържи постоянно ниво на пренасищане, с което да се постигне контролирано образуване на зародиши в определени граници. На фигура 5 са посочени кривите, които се получават при естествено и при контролирано охлаждане на разтвора, които са публикувани в цитираната по-горе статия.

ТЕХНИЧЕСКА СЪЩНОСТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО
По-долу са дискутирани по-обстойно различни аспекти на настоящето изобретение.

I Комплексен, разностранен метод за получаване на фруктоза-съдържащи подсладители

В един от аспектите си, настоящето изобретение се отнася до комплексно получаване на множество от продукти за подсладяване, които съдържат фруктоза, което е най-общия аспект.

A. Едновременно получаване на течен подсладител и на кристална фруктоза

В един по-частен аспект, изобретението се отнася до метод за получаване на кристална фруктоза и на течен подсладител, съдържащ фруктоза и декстроза, който включва:
кристализация на фруктоза из воден разтвор на фруктоза, до получаване на смес, съдържаща кристална фруктоза и матерна луга; отделяне на кристалната фруктоза от матерната луга; и смесване на декстроза с матерната луга, за получаване на течно-фазов подсладител, съдържащ декстроза и фруктоза.

При получаване на кристална захароза из воден разтвор обикновена практика е повторно използване на матерната луга за следващо изкристализиране, при което се увеличават онечистванията в матерната луга, наречена меласа. Тази меласа общо взето е толкова онечистена, че има стойност само като добавка към храна на животни или като ферментационна среда. В патент на САЩ № 3,928,062 е описано, че матерната луга от кристализация на фруктозата може да бъде използвана повторно за получаване на следваща реколта кристали от фруктоза. Относително ниският добив на кристална фруктоза от единичния етап на кристализация при използване на обикновената техника за кристализация и трудностите свързани с изомеризацията и фракционирането на сиропи, получени от зърнена изходна суровина за получаване на изходен сироп от фруктоза с достатъчно висока концентрация за захранване на кристализатора прави рециклирането на матерната луга при последващо изкристализиране на кристална фруктоза да изглежда желано. Както и да е, комбинирането на получаване на кристална фруктоза заедно с течен подсладител, чрез прибавяне на декстроза към матерния разтвор позволява от един път да се получат два подсладителя с високо качество. Това от своя страна позволява да се повиши до максимум добивът на фруктоза, полезна като подсладител и от там да се оправдаят трудностите свързани с изомеризацията. Този процес води до загубване на ползата, постигана се с фракциониране, главната цел на което е да се отстранява декстрозата, за да се получи изходна суровина за кристализацията и с това добавянето на декстроза към матерната течност е за сметка на част от обогатяването, постигнато чрез фракционирането.

като едно специално изпълнение на този аспект на изобретението, настоящето изобретение се отнася до метод за получа-

ване на кристална фруктоза и на поток, съдържащ декстроза и фруктоза от захранващия поток, съдържащ декстроза, който метод се състои в изомеризиране на част от декстрозата в захранващия поток до получаване на първия декстроза и фруктоза съдържащ поток; разделяне на първия декстроза и фруктоза съдържащ поток на първи захранващ поток и на втори захранващ поток; фракционизиране на първия захранващ поток до получаване на поток с високо съдържание на фруктоза; кристализация на фруктоза от потока с висока концентрация на фруктоза, до получаване на смес, съдържаща кристална фруктоза и матерна течност; отделяне на кристалната фруктоза от матерната течност; и смесване най-малко на част от матерната течност с втория захранващ поток, до получаване на втори поток, съдържащ фруктоза и декстроза, който има по-високо съдържание на фруктоза, спрямо декстрозата, в сравнение с първия поток от декстроза и фруктоза. /ако е използвано тук, включително и в претенциите изразът "поток от декстроза и фруктоза" означава поток, който съдържа декстроза и фруктоза./

В един сроден аспект, изобретението се отнася също до метод, за получаване на кристална фруктоза и на течен подсладител, който се състои в кристализация на воден разтвор на фруктоза до получаване на смес от кристална фруктоза и матерна течност; разделяне на кристалната фруктоза от матерната течност и спиране на следваща кристализация в матерната течност, за да се получи течен подсладител, съдържащ фруктоза.

Матерната течност, оставаща след кристализацията представлява наситен разтвор на фруктоза. От известното ниво на техниката се знае, напр. от патент на САЩ № 3,928,062, че матерната течност може да бъде използвана повторно за кристализиране на следващи количества от кристали. За да се използва с такава цел е необходимо тази наситена матерна течност да се загрее и кон-

центрира до получаване на подходящ пренаситен разтвор на фруктоза, което да даде възможност за кристализация в този матерен разтвор. Сепя беше установено, че е по-добре да се прекъсне следваща кристализация и матерната течност да се използва за получаване на течен подсладител, отколкото да се създават условия, предизвикващи изкристализиране на следваща реколта кристали от матерната течност. както беше посочено по-горе, матерната течност представлява наситен разтвор на фруктоза. За да се предотврати кристализация и утаяване на кристали от фруктоза от този наситен разтвор по време на следващото боравене с него, на транспорта и/или съхранението му в складове, трябва да бъдат предприети мерки за прекъсване на кристализацията в матерната течност. Този аспект на изобретението е свързан с първия вариант за осъществяване на това изобретение, описан по-горе, при който се избягва повторна кристализация из матерния разтвор. Както и да е , този процес не изисква задължително жертване на изгодата от фракционирането, защото инхибирането на следваща кристализация не трябва непременно да се проведе чрез прибавяне на декстроза, а може да се осъществи чрез обикновено разреждане на матерния разтвор с вода, при което се спира кристализацията без да се променя чистотата на фруктозата в матерната течност.

б. Мултиплетно фракциониране на подсладители с високо съдържание на фруктоза

В един специфичен аспект на изпълнение, настоящето изобретение се отнася до метод за получаване на няколко фруктоза-съдържащи подсладители и най-малко един от тях съдържащ декстроза и фруктоза, който метод се състои във фракциониране на хранящия поток, съдържащ декстроза и фруктоза на обогатен на декстроза рафинат, ниско-фруктозен екстракт и екстракт с високо

съдържание на фруктоза, при който фруктозата е с концентрация над около 90 % /с т в/; и смесване на ниско-фруктозния екстракт със състав, имащ по-голяма с т в концентрация на декстроза в сравнение с казания ниско-фруктозен екстракт, при което се получава течен подсладител.

В този контекст понятието "фруктозен подсладител" включва всеки подсладител, съдържащ фруктоза, без да се има пред вид дали фруктозата е в разтвор, диспергирана, аморфна или кристална. Така например, екстрактът с високо съдържание на фруктоза може да се използва за получаване на сироп, съдържащ фруктоза, на кристална фруктоза или на полу-кристална фруктоза, в която най-малко част от фруктозата е в твърда аморфна фаза.

Фракционирането на изомеризиран декстрозен сироп, напр. такъв, който съдържа и фруктоза и декстроза, за получаване на фруктозен подсладител обикновено се провежда чрез вземане на декстрозен рафинат и фруктозен екстракт, с рециклиране на оставащата продукция от фракционирането. Така напр. в патент на САЩ № 4,395,292 се посочва, че такива условия за провеждане на метода са за предпочитане. Както и да е, при използване на два екстракта, единият от които има по-висока концентрация на фруктоза /с т в/, тъй-наречения високо-фруктозен екстракт, и на един втори екстракт с по-ниска концентрация /с т в/ на фруктоза, то фруктозният екстракт с по-висока концентрация може да бъде получен без да се увеличава общата степен на разграждане на изходния материал при изомеризирането, както и всички проблеми свързани с това отпадат. /Така напр. не се налага редуциране на капацитета на фракционирането, по-голямо натоварване свързано с изпаряване на водата за елуиране и/или вредно понижаване на налягането, причинено от увеличен елуиращ воден поток, необходим за увеличаване на разграждането/

ползата от получаване на ниско-фруктозен екстракт е с по-ограничен обхват, в сравнение с ползата от високо-фруктозния екстракт. /Това означава, че използването на ниско-фруктозния екстракт за получаване на кристална фруктоза би било трудно/. Но фруктозата в този екстракт може да се използва за повишаване на фруктозното съдържание в захарни сиропи, получени от зърне, които съдържат даде по-малко фруктоза, напр. при смесване със сироп от изомеризацията, като напр. с 42 % фруктозен сироп, до получаване на високо-фруктозен сироп, като напр. 55 % фруктозен сироп.

При едно особено предпочитано изпълнение на този аспект на изобретението, високо-фруктозният екстракт се използва за захранване на кристализатора за кристализация на фруктоза. Съответно, в един аспект изобретението се отнася до метод за получаване на кристална фруктоза и на течен подсладител, съдържащ декстроза и фруктоза, който метод включва фракциониране на поток, съдържащ декстроза и фруктоза до обогатен на декстроза рафинат, ниско-фруктозен екстракт и високо-фруктозен екстракт; кристализация на фруктоза от воден разтвор, получен от високо-фруктозния екстракт; и смесване на ниско-фруктозния екстракт с декстроза-съдържащ състав, който има концентрация на декстроза по-голяма от тази на ниско-фруктозния екстракт до получаване на течен подсладител, съдържащ декстроза и фруктоза.

Това изпълнение на метода е особено изгодно, тъй като концентрацията на фруктоза /с т в/ обикновено необходима за провеждане на кристализация на фруктоза из воден разтвор е толкова висока, че фракционирането на потока от изомеризационния процес, съдържащ декстроза и фруктоза до получаване на един единствен екстракт би било непрактично. С други думи, степента на разпадане, необходима за получаване на един екстракт, който

да има задоволително висока фруктозна чистота, за да бъде приложен като изходна суровина за захранване на кристализатора често ще понижава капацитета на фракционирането и/или ще увеличава другите трудности свързани с фракционирането, че такъв вариант на изпълнение е непрактичен.

Възможен недостатък на метода, при който се вземат два екстракта - високо-фруктозен и ниско-фруктозен и те поотделно се използват за получаване на кристален подсладител и на течен подсладител съответно е този, че количеството на фруктоза в ниско-фруктозния екстракт, които е полезен за повишаване на съдържанието на фруктоза в изомеризирания сироп е по-ниско в сравнение с този, който се получава при единичния фруктозен екстракт, взет при същата съща степен на разграждане. С това се намалява общото количество фруктоза /с т в/, което е полезно за получаване на течен подсладител. Този недостатък се намалява чрез използване на матерна течност от кристализацията на част от фруктозата на високо-фруктозния екстракт. С други думи, в специално предпочетено изпълнение на метода, матерна течност, съдържаща фруктоза, ниско-фруктозен екстракт и изомеризиран сироп от зърнена суровина се смесват, за да се получи течен подсладител /напр. 55 % фруктозен сироп/.

Променлива крива на охлаждане на пренаситен разтвор

Друг аспект, встъпващото изобретение се отнася до метод за получаване на кристална фруктоза, от разтвор, който съдържа фруктоза, който метод се състои в охлаждане на посочения разтвор през първоначален температурен обхват при първоначална скорост на охлаждане; след това охлаждане на посочения разтвор при междинен температурен обхват и междинна скорост на охлаждане, която е по-бавна, в сравнение с първоначалната скорост; и

след това охлаждане на разтвора при краен температурен обхват и при крайна скорост на охлаждане, която е по-голяма в сравнение с междинната скорост.

На фигура 5 е показана типични криви на охлаждане, използвана при процеса на кристализация. Кривата А е естествената крива на охлаждане и кривата В е контролираната крива на охлаждане, проектирана така, че да се постигне постоянно ниво на пренасищане. На фигура 4 е показана кривата на охлаждане при различно насищане на разтвори, съгласно изобретението. При сравняване на двете фигури се вижда голямата разлика между кривите на охлаждане при общоприетия начин и кривите на охлаждане, получени съгласно настоящето изобретение.

Използването на определена скорост на охлаждане в междинния период на охлаждане, която е по-ниска в сравнение със скоростта на охлаждане в началния и крайния период позволява от веднаж да се сведат до минимум и двата вида спонтанно зараждане на кристали в разтвора и топлинно-индуцираното разпадане на фруктозата в разтвора, особено по време на първоначалния период на охлаждане. Намалването на възможността за образуване на кристални зародиши води до получаване на кристален продукт с по-еднообразно разпределение на големината на частиците и до намаляване на щетите от награването, до повишаване на добива на кристална фруктоза и на матерна течност и намалява нивото на онечистванията от продуктите на разлагане в матерната течност, с което се подобрява нейната полезност като източник на фруктоза за получаване на течен подсладител.

III Пречистване на сиропи с високо съдържание на фруктоза чрез третиране с въглен при ниско съдържание на твърдо вещество в разтвора

В друг аспект, настоящето искане се отнася до метод за

получаване на концентриран разтвор на фруктоза, които се състоят в получаване на разтвор на фруктоза с концентрация по-висока от около 75 % /с т в/ тегловни и концентрация на сухи вещества по-малка от 40 %; обработване на този разтвор с активиран въглен до получаване на пречистен разтвор на фруктоза; и изпарение на този пречистен разтвор до концентрация на сухи вещества по-голяма от 40 %.

Тъй като третирането на захарни сиропи с активиран въглен с цел пречистване на такива сиропи е общоизвестно, сега е установено, че сироп от фруктоза, който има висока концентрация на фруктоза /с т в/ трябва да има относително ниска концентрация на сухи вещества в присъствие на активиран въглен, за да се намали образуването на ди-продукти, /напр. на ди-фруктоза/, което може да намали наличната фруктоза в сиропа, да инхибира кристализацията на фруктоза от сиропа и/или да повлияе на органолептичните свойства на сиропа или на подсладителя, приготвен от него. На Таблици II и III е показано влиянието на концентрацията на твърди вещества върху образуване на дифруктоза при висока концентрация на фруктоза в сиропа / 95 + % с т в/ в течение на определено време в контакт с активиран въглен.

В един подобен аспект, настоящето изобретение се отнася до метод за получаване на кристална фруктоза, който се състои във фракциониране на поток, съдържащ декстроза и фруктоза до получаване на поток с високо съдържание на фруктоза - по-голям от 90 % /с т в/; обработване на този високо-фруктозен поток с активиран въглен, до получаване на пречистен поток, съдържащ фруктоза; след това подлагане на този пречистен фруктозен поток на изпарение до получаване на разтвор на фруктоза; и кристализация на фруктоза из този воден разтвор на фруктоза.

Последователността от обработка с активиран въглен и след-

ващото изпаряване на високо-фруктозния поток осигурява провеждане на обработката при сравнително ниско съдържание на твърди вещества, тъй като високо-фруктозните екстракти обикновено имат ниско съдържание на твърдо вещество, когато са получават при елуиране на фракционна колона.

В друг специфичен аспект на изпълнение, настоящето изобретение се отнася до метод за получаване на кристална фруктоза, който се състои в кристализация на фруктоза из разтвор на фруктоза, до получаване на смес от кристална фруктоза и матерна течност, съдържаща фруктоза; отделяне на кристалната фруктоза от матерната течност; смесване най-малко на част от фруктозата, от тази матерна течност с течност, съдържаща вода до получаване на разтвор на фруктоза с ниско съдържание на твърди вещества / напр. по-малко от около 70 % сухи твърди вещества/; обработване на този разтвор на фруктоза, съдържащ ниско съдържание на твърди вещества с активиран въглен; и изпаряване на този разтвор на фруктоза с ниско съдържание на твърди вещества до получаване на разтвор на фруктоза с по-високо съдържание на твърди вещества.

В едно специфично предпочитано изпълнение на метода, матерната течност, получена от кристализацията на фруктоза се смесва с течност, съдържаща вода /напр. чешмяна вода, сладка вода, захаридни сиропи, като 42 % фруктозен сироп и подобни/ за намаляване на съдържанието на твърди вещества преди третирането с активиран въглен и след това изпаряване до получаване на по-високо съдържание на твърди вещества. Полученият разтвор с по-високо съдържание на твърди вещества може да се използва по различни начини, напр. за захранване на кристализатора, за високо-фруктозен подсладител във вид на сироп или за получаване на поток за захранване, като всички тези случаи се ползват от

предимствата, посочени по-горе които са резултат от намаляване на концентрацията на твърди вещества в матерната течност, преди да се третира с активиран въглен и следващо изпаряване.

На Фигура 1 са показани различни етапи от обичайния метод за получаване на 42 % сироп с високо съдържание на фруктоза /ФСФ/ и на 55% обогатен фруктозен сироп /ОФС/ от нишесте.

На Фигура 2 е показан комбиниран метод за получаване на два продукта на база нишесте, а именно кристална фруктоза и обогатен фруктозен сироп.

На Фигура 3 е показано по-детайлно осъществяването на метода, илюстриран на Фигура 2.

На Фигура 4 е показана графика на температурата на захарната маса в зависимост от времето след внасяне на кристални зародиши при обичайна програма на охлаждане на пренаситени разтвори, съгласно изобретението.

На Фигура 5 е показана графика на изменение на температурата в зависимост от времето в серия от кристализатори, като кривата А показва изменението на температурата при естествено охлаждане, а кривата 1 - при охлаждане с константно пренасищане

Важна характеристика на настоящето изобретение е съвместното действие, което се получава когато се произведат едновременно безводна кристална фруктоза /ДФФ/ и обогатен фруктозен сироп. Добивът на кристална фруктоза от захарната маса е обикновено от порядъка на 40-55 %, напр. 45 %. По-дълго време за кристализация би увеличило добива, но за сметка на оскъпяване на процеса поради намаляване на пропускателната способност на инсталацията. Така, значителното предимство на метода се състои в комбиниране на кристализацията на фруктоза с процес, който не само че осигурява изходна суровина за кристализационния процес, но също така може да се приеме като процес без загуба

от некристализирала фруктоза.

При някои от известните от нивото на техниката методи за получаване на кристална фруктоза некристализираните порции се рециклират обратно в кристализационния процес. Проблемът при този подход е че се натрупват нежелани странични продукти, като дифруктоза, 5-хидроксиметил-2-фурурал /лму/ и по-висши захариди в рециклиращия се поток, докато кристализацията на фруктоза по-същество е селективна. В резултат на това, рециклиращият поток се замърсява със странични продукти и се налага да бъде пречистван, което се съпътства и със загуба на определени количества от фруктозата.

Настоящото изобретение решава проблема с натрупване на странични продукти чрез включване на течната фаза, която остава след кристализацията /матерната течност/ в процеса за получаване на течни подсладители с високо съдържание на фруктоза. По този начин нежеланите странични продукти не се концентрират в етапа на получаване на кристална фруктоза, а непрекъснато се извеждат от системата. При такова комбиниране се премахва необходимостта от пречистване на потоците, съдържащи фруктоза, при запазване на фруктозата в един икономически по-изгоден продукт.

На фигура 1 може да се види, че получаването на 55 % обогатен фруктозен сироп включва етап на разделяне /фракциониране/ на реакционния поток. Общо взето фракционирането е необходимо за да се получи сироп с концентрация на фруктоза по-висока от около 48 %. За целите на кристализацията, сиропът трябва за предпочитане да бъде с концентрация по-висока от 95 % фруктоза /с т в/. Макар, че е възможно да се получава кристална фруктоза и от разтвори с по-ниско съдържание на фруктоза, то такъв метод би бил икономически неизгоден, поради ниските добиви, които биха се получили.

Техниката на фракциониране, която трябва да осигури поток от фруктоза с концентрация 95+ % от изходна суровина, съдържаща 42 % /с т в/ фруктоза /обикновено получаващия се продукт при изомеризация на декстроза/ е позната. Така, че е възможно да се получи захранващия поток за получаване на безводна кристална фруктоза от обогатения фруктозен сироп /ОФС/ с малки промени или изобщо без да се прави промяна в известната техника на работа. За предпочитане, системата за фракциониране е хроматографска, от типа имитиращ подвижен слой, която е добре позната на специалистите в тази област.

На Фигура 2 са показани детайли на комбинирания метод. Както е показано в блока, озаглавен "първична превръщане/разредане" първоначално нишестето се превръща в декстроза при използване на метод на база ензими, както е описано по-горе.

Изомеризация

При процеса на изомеризация за превръщане на декстроза във фруктоза се използва ензим. Ензимът е фиксиран върху носител и е разположен в колона /наречена по-горе изо-колона/, докато не се измести след изтощаване. Предимство на настоящето изобретение е това, че то позволява ефективно използване на увеличащото се количество от изомераза в изо-колониите. Поради сезонните колебания в търсенето на обогатен фруктозен сироп /55 % фруктоза/, производителят, който инвестира в допълнителни количества изомераза, за да посрещне периода на най-голямо търсене на пазара трябва да заплати за това повишено ниво на изомеризационен капацитет през цялата година, дори когато продукцията на обогатен фруктозен сироп е на относително ниско ниво. При селективно приложение на комбинирания метод, описан тук, производителят може ефективно да оползотвори повишеното ниво на изомеризацията чрез насочване на по-голям поток с високо съдър-

мание на фруктоза от фракционирането за получаване на обогатен фруктозен сироп, когато търсенето на такъв продукт е високо и използване на по-голямата част от този поток съответно за получаване на безводна кристална фруктоза, в случай, че търсенето на обогатен фруктозен сироп е намаляло. По този начин инвестирането на повишени изомеризационни възможности на инсталацията може да бъде използвано ефективно през цялата година.

Фракциониране

Фракционирането се провежда в поредица или група от реактори, съдържащи смола, които действуват последователно и разделят фруктозата от декстрозата в захранващия поток. Захранващият поток и потокът от елуираща вода се подават в системата от реактори при което се получават един или повече потока от продукт с високо съдържание на фруктоза, един поток с високо-декстрозен рафинат и/или един или повече потока, които съдържат рафинат с високо съдържание на олигозахариди. Както се вижда на фигура 3, потокът с високо съдържание на декстроза се рециклира за провеждане на повторна изомеризация до фруктоза, докато потоците с високо съдържание на фруктоза се използват за получаване на кристална фруктоза или се смесват, за да се получи обогатен фруктозен сироп.

Капацитетът на фракциониране се определя от скоростта на захранващия поток, от процентното съдържание на фруктозата в потока и от оползотворяването на фруктозата в потока. При дадено съдържание на фруктоза /с т в/, колкото по-голям е капацитетът на фракциониране, толкова по-висока е конверсията на фруктоза която се нуждае от изомеризация. Следователно, за да се намалят разходите за изомераза е за предпочитане да се работи по непрекъснат начин, при максимален капацитет на фракциониране.

За да се получи практически добив на кристален продукт

при процеса на получаване на безводна кристална фруктоза, продуктът от фракционирането трябва да съдържа повече от около 90 % /с т в/ фруктоза, за предпочитане повече от 95 % фруктоза. Тъй като продуктът, обикновено получаващ се при процеса на получаване на обогатен фруктозен сироп е със съдържание на фруктоза по-високо от 90 % /с т в/, трябва в обичайната система за фракциониране да се използват специални условия на работа, за да се **понижи** капацитета на фракциониране. Тези условия са: забавяне на скоростта на захранващия поток без изменение на съотношението на елуиращата вода за повишаване на разтворимостта и/или повишаване на количеството на елуиращата вода за **повишаване** на разтворимостта. Тези условия за работа имат недостатъка, че **понижават** пропускателната способност на инсталацията и/или добавянето на вода изисква следващото ѝ отстраняване, което довежда най-малкото до допълнителни разходи на енергия. Така или иначе, това е предпочитаната алтернатива.

За специалистите в тази област е ясно, че когато през подходящи хроматографски колони премине воден разтвор, съдържащ фруктоза и декстроза се получава поне частично разделяне на двата вида. За да се осигури фракциониране, отпадъчните води от колоната трябва да се отвеждат по подходящ начин, така че да се изолират отделни фракции. Различните порции, които се отделят се наричат фракции. Тесните фракции представляват порции от преминалите през колоната отпадъчни води с по-малък обем, в сравнение с "широките фракции". Така, че с оглед на чистотата на продукта разделянето може да се оптимизира, чрез отделяне по подходящ начин на по-тесни фракции, съдържащи отделните вещества. Обикновено компромисът, който се прави при събиране на тесни фракции от отпадъчните води е този, че се **повишава** неблагоприятно тоталното използване на отделяните вещества

Сега е установено, че фруктозен поток със съдържание на фруктоза /с т в/ над 95 %, който е предпочитана изходна изходна суровина за получаване на кристална фруктоза по метода, съгласно изобретението, може да бъде получен чрез отделяне на подходящо тесни фракции от реакционния поток изходящ от фракциониращата система на обичайния метод за получаване на обогатен фруктозен сироп. Такава фракционираща система, която е и специално предпочитана, е описана в обществено достъпната заявка за патент в САЩ на *John F. Kavanagh*, сериен номер 861,026, заявена на 5/ 8/ 1986 г., която е озаглавена "Апарат за хроматографско разделяне от типа имитиращ подвижен слой". Описаните в тази публикация начини на работа са подходящи за приложение при настоящия метод.

Предпочитан начин на използване на посочения по-горе апарат за хроматографско разделяне, когато се използва за фракциониране, по метода съгласно настоящето изобретение, включва увеличаване на съотношението елуент-захранващ поток от около 1.7 на около 2.0. Този захранващ поток съдържа за предпочитане около 60 % сухо вещество /тегловни/ и се държи при температура около 140°Г.

Пречистеният поток, който излиза от системата на фракциониране се разделя на фракции по начин, подобен на този, който се използва при разделяне на потока от екстракция. По този начин потокът, който е относително богат на олигозахариди може да се изолира и да се върне в системата на озахаряване, да се подложи на разделяне с цел да се върне в системата за озахаряване или да се изведе от системата.

При отсъствие на пречистване или рециклиране на олигозахариди към системата за озахаряване, единственият изход за олигозахаридите от системата е екстракционният поток, тъй като

Обичайната изомеризация не въздейства върху олигозахаридите. Така, че олигозахаридите в потока от рафиниране, които се рециклират към системата за изомеризиране просто преминават през тази система без да се променят и се връщат в изходната суровина към системата за фракциониране.

Олигозахаридите са нежелани в екстракционния поток, тъй като най-малко част от този поток се използва за хранене на процеса на кристализация на фруктоза, които се извършва за предпочитане из разтвор, съдържащ минимум от други видове захари. По същия начин, олигозахаридите са нежелани и в течния подсладител, получаващ се по метода, съгласно изобретението, следователно само ограничени количества от такива олигозахариди могат да бъдат изведени от системата чрез получавания течен продукт.

Допълнително предимство дава възможността за рециклиране на потока, богат на олигомери, от фракциониращата система в системата за озахаряване. Такъв поток обикновено е с относително ниско съдържание на сухо вещество, най-често около 10 %, което означава, че той съдържа около 90 тегл. % вода. Ниместената каша, получена в етапа на втечняване и разграждане на декстрин трябва да бъде разреждана, преди да се подложи на озахаряване. Водата в потока съдържащ олигозахариди може да се използва поне частично като разредител на ниместената каша, при което се използва водата и се понижава капацитета на изпаряване изискващ се от системата като цяло.

Смесване

При обичайните методи за получаване на обогатени фруктозни сиропи високо фруктозния екстракт от фракционирането се смесва с продукта от изомеризацията /обикновено съдържащ 42-48 % /с т в/ фруктоза/, до получаване на желаното съдържание на фрук

тоза в крайния продукт /55 % /с т в/ обогатен фруктозен сироп/. При комбинирания метод, съгласно изобретението, матерната течност, получена в етапа на центрофугиране **в**след провеждане на кристализацията съдържа около 88-92 % /с т в/ фруктоза, за предпочитане 90-92 % /с т в/ фруктоза, като приблизително 83 % сухо вещество съдържаща матерна течност също е подходяща за смесване. Това дава допълнителни възможности за вариране на процеса, тъй като могат да бъдат смесвани различни потоци, от йонообменния процес, от обработката с въглен и след това концентрирани до съдържание на сухо вещество 77 % , като част от метода за получаване на обогатен фруктозен сироп. Пунктираната линия на фигура 3 показва някои случаи на смесване. Изборът на потоците, които се смесват зависи разбира се от масовия баланс на системата като цяло.

Тъй като към потока с високо съдържание на фруктоза не се прибавят химикали в етапа на получаване на безводна кристална фруктоза освен много малки количества от солна киселина и натриев карбонат за нагласяване на подходящо рН, то при метода за получаване на кристална фруктоза не се натрупват забележими количества от нови онечистващи вещества. Оцветители, хидрокси-метилфурфурал и ди-фруктоза могат да се получат по време на третирането с въглен или при етапите на изпаряване на суровината за кристализатора. както и да е, тези съединения могат да се отстранят при крайната обработка с въглен или йонообменна смола при етапа на получаване на обогатен фруктозен сироп.

Тъй като, колкото повече етапи от общия процес се провеждат при високо ниво на сухо твърдо вещество, микробиялният растеж се инхибира и не трябва да бъде от голямо значение. като резултат от това, нивото на ацеталдехида не трябва да се повишава забележимо и ако е необходимо може да се понижи при

крайната обработка с понособменна смола или в последните етапи на изпаряване.

Захранващ фруктозен поток за кристализатора

Нагласяване на рН

Установи се, че рН на водния фруктозен разтвор, от който трябва да бъдат получени кристали на фруктоза е за предпочитане между около рН 3.7 и около рН 4.3, въпреки че в литературата е описано обратното /виж патент на САЩ № 3,383,365/. Необходим е точен контрол на рН на захранващия кристализатора фруктозен поток, за да се намали до минимум образуването на дифруктозни анхидриди. Установи се, че присъствието на дифруктозни анхидриди в кристализатора води до по-ниски добиви на кристален продукт и влияят отрицателно на разпределението на размера на кристалите от фруктоза, които се образуват. Смята се, че степента на образуване на анхидриди е минимална при рН в граници от 3.7 до 4.3. Както по-високи, така и по-ниски стойности на рН от тези, посочени тук, предизвикват повишаване на количеството на образуваните анхидриди. Смята се също така, че при по-високи стойности на рН се повишава тенденцията за образуване на оцветяващи продукти.

Пример

Влиянието на стойностите на рН върху разтворимостта на фруктозата и върху натрупване на онечиствания в сироп с приблизително съдържания на фруктоза 95 % като сухо твърдо вещество е изследвано по начина описан по-долу. Изследваните сиропи са представителни за употреба като изходна суровина, която да бъде използвана в етапа на кристализация по метода, съгласно изобретението.

При прибавяне на кристална фруктоза към обичаен много обогатен фруктозен сироп /MFC/, със съдържание на сухо твърдо

вещество 90 % се получава сироп със съдържание на фруктоза около 95 % /с т в/. След това този разтвор се подлага на обработка с гранулиран активен въглен, както е описана по-горе в раздела, отнасящ се до обработка с активен въглен. По този начин, сиропът се подлага на същите третириания, както и изходната суровина за захранване на кристализатора.

Проба от описания по-горе сироп се обработва до получаване на pH 3.94 и се подлага на изпаряване при 73°C до получаване на по-високо съдържание на твърдо вещество. Два литра от така концентрирания сироп се прехвърлят в затворена колба с бъркалка потопена в баня с постоянна температура, поддържана при около 55°C. Тази проба, наречена "проба с pH 4" се разбърква непрекъснато при постоянната температура на банята /приблизително 5 часа/, през което време се приготвя втора проба.

Втората проба от 95 % фруктозен сироп се обработва до получаване на pH 5.48 и се концентрира при 77°C чрез изпаряване. Изпаряването си извършва по-бавно, в сравнение с това при получаване на pH 4 пробата. Два литра от получената нова проба /"проба с pH 5.5/" се прехвърлят в затворена колба с разбъркване и колбата се поставя в същата баня с постоянна температура, в която се намира и проба pH 4.

След като се нагласи температурата на банята да бъде 55.5°C и в двете колби се внасят по 50 грама кристална фруктоза. Разбъркването продължава в продължение на 60 часа при постоянна температура. Толкова е приблизителното време на престой на сиропа в кристализатора, съгласно изобретението.

Получената захарна маса се изпробва, центрофугира и матерната течност се анализира успоредно с пробите от захранващия сироп. Получените данни от този опит са обединени в Таблица I, дадена по-долу:

Таблица 1

	Захранващ		Равновесен	
	pH 4	pH 5.5	pH 4	pH 5.5
Фруктоза/%ств/	95.81	95.86	95.33	95.24
Фруктоза/%ств/ след хидролиза	96.08	96.10	95.33	95.72
Моно-анхидриди //ств/	0.27	0.24	*	0.48
Твърди вещества /тегл. %/	39.79	39.13	38.90	38.86
ХМФ /ppm ств/	5.71	4.03	25.9	6.58
Ацеталдехид/общ ppm/	104	48	58	66
Фурфурал /ppm ств/	*	*	0.29	0.44
Оцветяване /KBU-еди- ници/	14.0	39.6	50.7	163.1
Разтворимост /g фрук- тоза/g вода/	—	—	7.64	7.60
Пренасищане	—	—	1.0	1.0

* - означава, че стойностите на са установени

Моно-анхидридите са изчислени като разлика от данните при анализ на фруктоза преди и след хидролизата на пробата. Разтворимостта е изчислена при анализ на фруктозата преди хидролиз и съдържанието на твърдо вещество в пробата. За установяване на равновесната стойност се оставя малко фруктоза да изкристализира извън вдете проба.

Повишаването на оцветяването в пробата с pH 5.5 е значително по-голямо, в сравнение с това, което се наблюдава при пробата с pH 4. По-силното оцветяване ще доведе до по-нисък добив при кристализацията, тъй като изисква повече операции на промиване на масата след центроугиране. Необходимостта от пречистване

ване на матерната течност също ще се повиши.

двете проби показват подобно повишаване на моно-анхидриди по време на приготвяне на захранващата суровина / сравни 0.27 % ств при рН 4 с 0.24 % ств при рН 5.5/. Обаче, резултатите от изследвания с течна хроматография /които не са показани по-горе/ показват, че при рН 5.5 би трябвало да се получават повече дифруктозни дианхидриди.

При обобщаване на резултатите се вижда, че пробата с рН 4 има по-малко оцветяване, показва понижено на тоталното съдържание на ацеталдехид и има разтворимост, която не се различава забележимо от тази на пробата с рН 5.5. Захранващият сироп за процеса на кристализация с рН 4 има предимства пред сиропа с рН 5.5, тъй като се получава продукт с по-висок добив по-добри качества на матерната течност, поради по-ниското съдържание на оцветяващи вещества. По-ниското рН видимо намалява до минимум оцветяването, както и образуването на дифруктоза и има незначително влияние върху разтворимостта.

Както е показано на Фигура 3, нагласяването на рН е удобно да се извърши след етапа на фракциониране преди обработката с въглен. В този етап на метода вискозитетът на фруктозния разтвор е относително нисък и поради това нагласяването на рН може да се осъществи относително лесно, чрез смесване на разтвора с киселина или база. На специалистите в тази област са известни киселините и базите, подходящи за тази цел. Специално предпочетени са солната киселина /HCl/ за понижаване на рН и безводен натриев карбонат / Na_2CO_3 / за повишаване на рН.

Обработване с въглен

Захранващият поток от фруктоза за етапа на кристализация е с концентрации над 95 % /с т в/ и е за предпочитане той да се обработи с въглен преди да се концентрира чрез изпаряване.

Една от целите на обработването с въглен е да се отстранят онечиствания, които могат да потиснат кристализацията. Друга цел е да се отстранят онечиствания като оцветяващи вещества, ИМФ /хидроксиметилфураурал/, фурфурол и ацеталдехид, които влияят отрицателно на качествата на матерната течност и значително понижават използването ѝ като компонент на течни подсладители. Обработката с въглен се извършва за предпочитане с гранулиран въглен, в количество 1-3 % сухо вещество, или с въглен на прах, обикновено в количество по-малко, отколкото при използване на гранулиран въглен. Температурата на сиропа е за предпочитане около 160°Г и обикновено 15-30, сиропът е за предпочитане около 20 до 25 тегл. % сухо вещество.

Най-подходящо е обработването с въглен да се проведе веднага след фракционирането, преди изпаряване на сиропа. Обработването с въглен при ниско съдържание на твърдо вещество запазва фруктозата от дифруктоза в количества под 0.5 %. Ако обработката с въглен се проведе след изпарението, то се наблюдават загуби на фруктоза по-големи от 2.5 %. Температурата на сиропа трябва да бъде приблизително 160°Г /както е сравнено до 140°Г/, за да се предотврати микробно развитие в адсорбера с въглен, също така и за да се понижи вискозитета на сиропа, за да се постигне по-добра дифузия около частиците от въглен.

Пример

Измерва се количеството на дифруктоза, образувано във водни разтвори с най-малко 95 % съдържание /с т в/ на фруктоза, по изменение на количествата на сухи твърди вещества. В първите два опита водните разтвори се смесват в колба с 2.7 % гранулиран въглен /сухо вещество от гранулиран въглен, спрямо теглото на сухото вещество във водните разтвори/ и се обръка при 160°Г в продължение на 24 часа. На нулевия, шестия, четири-

надесетия и двадесет и четвъртия час се вземат проби и се измерва съдържанието на дифруктоза в тях. Резултатите от измерванията са дадени в следващата Таблица II:

Таблица II

Време /час/	Суши вещества:	дифруктоза / % ств/ в:	
		25 / сухо в-во	50 % сухо в-во
0		0.25	0.47
6		0.32	0.85
14		0.38	1.62
24		0.78	1.94

Посочените по-горе данни показват, че дифруктозата се образува много по-бързо /до 4 пъти по-бързо/ в разтвора със съдържание на 50 % сухо вещество, в сравнение с разтвора с 25 % сухо вещество.

Следващите четири опита са предвидени за възпроизвеждане на операцията за обработка с въглен при производствени условия в колона при структурно течение в поток, така че да позволи измерване на образуващата се дифруктоза в система на динамичен поток, за сравнение с резултатите получени в статична система при разбъркване в кола.

Използват се две 30,5 см стъклени колони в серия, за да се осигури време на пребиваване на захранващия поток в колоната около 20 часа. Колоните и къса серпантина от чисти тръби, използвана за загряване на захранващия поток се потопяват в регулираща се водна баня.

За да се имитира насрещен текущ поток на въглен при устойчиво състояние, колоните първоначално се използват до състояние на частично изтощаване на въглена и втората колона след това се

се зарежда с неупотребяван свеж гранулиран активиран въглен, помествайки около 5 см свеж въглен на мястото на отведени от тази колона.

Тази апаратура е използвана при четири различни условия на работа, за да се направят изследвания, при условие, че при всеки от тези случаи се използва свеж /нов/ гранулиран въглен.

Използват се следните условия: 70 % сухо вещество при 140°F,
70 % сухо вещество при 160°F,
50 % сухо вещество при 160°F и
25 % сухо вещество при 160°F.

При всички от посочените условия процесът се провежда при непрекъснато захранване без рециклиране за 36 часа и количествата от дифруктоза, налични в изтичащия поток на 0, 6, 14, 24 и 36 час са показани по-долу в Таблица III:

Таблица III

Температура:	дифруктоза /% сухо твърдо веществ			
	<u>140°F</u>	<u>160°F</u>		
Сухо вещество:	70%	25 %	50 %	70 %
Време /час/				
0	0.32	0.32	0.35	0.32
6	0.33	—	—	1.6
14	0.36	0.92	0.95	—
24	0.39	0.61	1.35	1.33
36	0.34	0.64	1.72	2.24

Тъй като при 140°F при 70 % сухо вещество образуването на дифруктоза не представлява проблем, както се вижда от таблицата то по-ниски температури биха повишили риска от развитие на микроби и биха повишили вискозитета на сиропа, поради което трябва да се избягват. В двата от опитите с високо съдържание на

твърди вещества /50 % и 70 % / при 160^oF показват нива на дифруктоза, които съществено се повишават с течение на времето, макар че времето на използване на въздействието на нагряване и на въглена е едно и също за всички проби. Без желанието да бъде свързано с никаква специална теория, възможно обяснение за образуването на дифруктоза е катализиране или/и кокатализиране от вещество, което се отделя от водния разтвор при въглена и с това увеличаването на това вещество, предизвикано от въглена в повишаваща се степен от превръщането на фруктоза в дифруктоза в течение на времето на използване на въглена води до значително увеличение на дифруктоза.

За отделяне на въглена от потока сироп, напускащ колоната с въглен може да се използва филтър за въглен, който улови най-фините частици от потока. Ефективното филтриране е много важно, тъй като всяко неразтворимо вещество, което преминава през кристализатора би попаднало след центрофугирането в кристалната фруктоза и директно ще повлияе на чистотата на продукта.

Тъй като, фруктозата, която не е изкристализирала се смесва за получаване на течен подсладител, то третирането с въглен подобрява качеството и на течния продукт. Обикновено обработката на обогатените фруктозни сиропи с въглен се извършва към края на процеса / след смесването/, то матерната течност от центрофугирането се премества чрез две третирания с въглерод, което обогатява крайния продукт.

Изпаряване на изходната суровина за кристализация

Движещата сила за да се извърши кристализацията е супер-насищането на фруктозния разтвор с висока концентрация, което се получава при охлаждане на наситения разтвор под температурата на насищане. Кривата на насищане на фруктозата /концентрация/температура на насищане/ е много стръмна. За да се постигне

теоретичен добив от кристализацията в граници 40-55 %, напр. 40-48 % е необходимо изходния захранващ кристализатора фруктозен сироп да се охлади в граници 45-55°F, като напр. 47°F.

През време на изпарителния етап от захранващия сироп се изпарява водата така, че разтворът да се концентрира до степен, позволяваща фруктозата да изкристализира при охлаждане. Изпарителите се проектират и действат така, че да се осигури концентриране на разтвора при минимално повреждане на сиропа. Предпочитан начин за ефективно изпаряване е провеждането му в два етапа. Първоначално изходният сироп се концентрира във вакуумен изпарител с 6-прехода на понижаване, който има мултиплетен ефект и механична рекомпресия. Фруктозният поток с концентрация над 95 % /с т в/, който излиза от етапа на обработване с въглен се вкарва в изпарителя със съдържание на сухо вещество около 20 до 25 тегл. % при температура около 190°F и рН от около 3.7 до около 4.3. Полученият сироп от този етап на изпаряване съдържа от около 55 до около 65 тегл. % сухо вещество.

При втората степен на изпаряване, продуктът, получен в първия етап се зарежда в изпарител тип "плоча" с нарастващ слой и еднократен ефект, който работи при 584,2 до около 609.6 мм Н_о. От втория етап се получава продукт при температура 165 до около 175°F, който има съдържание на сухо вещество от 88 до около 90 тегл. %. За предпочитане вторият етап на изпаряването се провежда във вакуум при около 660.4 мм Н_о, така че температурата на продукта е около 140 до 150°F, с което се намаляват до минимум загубите на фруктоза.

Главна задача при осъществяване и функциониране на изпарителя е концентрирането на сиропа да се осъществи при минимални загуби на сироп. Най-обезпокоителната загуба на сироп при загряването е причинена от превръщането на фруктозата в ди-фрук

тоза, което понижават добива при кристализацията. Образуването на дифруктоза се благоприятства от високата температура, от висока концентрация и от по-дългото време на пребиваване в изпарителя. Тъй като концентрацията е напълно фиксирана, то при проектирането и действието на изпарителя трябва да се подберат такива условия на работа, че да се намали до минимум температурата и времето на престой на сиропа в изпарителя.

Подходящите за приложение изпарители, посочени по-горе са добре познати на специалистите в тази област.

Кристализация

Кристализацията може да се проведе в прекъснато действащи или в кристализатори с непрекъснато действие. И в двата случая има предимства и недостатъци. При прекъсващ се процес на работа има по-голяма гъвкавост за получаване на кристали с различно разпределение на големината на кристалите и при тоза начин на работа изменението на условията за кристализация става по-бързо и по-лесно. Обаче прекъснатият начин на работа има по-ниска продуктивност, тъй като е необходимо време за зареждане и изпразване на кристализатора, както и за внасяне на кристални зародъци. При това е трудно да се запази постоянно разпределение в големината на кристалите при всяка следваща партида, освен това са необходими повече цистерни за съхранение на захарната суровина и за захарната маса, така че да се осигури минимален престой в кристализатора. Необходими са също индивидуални охлаждащи системи за всеки кристализатор. Непрекъснатият начин на работа има съответно обратните предимства и недостатъци.

Кристализацията може да се осъществи при единично преминаване или при многократно преминаване. Предпочитан е първият от тези начини. Определено е, че при един работен ход може да се получи само 88 % от добива и времето за кристализация при

втори преход би било с 37 % по-продължително. Още повече, че матерната течност при втория преход би-била по-вискозна, поради по-високото ниво на виски захариди и гъстотата на кашата / тегло на кристалите спрямо теглото на масата/ е по-ниско при второто преминаване. Тези два фактора намаляват продуктивността на центрофугата.

Полезността на матерната луга, като суровина за смесване при получаване на течен подсладител зависи в голяма степен от нейната чистота. Качеството на матерната течност зависи от различни фактори и трябва да бъдат взети мерки за намаляване до минимум на странични продукти, които се образуват в етапа на кристализация, тъй като количествата на странични продукти, които могат да бъдат допуснати в нея са определени точно и при необходимост трябва да бъдат отстранени по ефективен начин излишъците от тях. Тъй като кристализацията е специфично селективна за фруктоза, то съществува тенденция страничните продукти да се натрупват в матерната течност при всяко следващо преминаване през кристализатора. Така, че този проблем се изостря в случаите на няколкократно кристализация и нивото на онечистващите продукти в матерната течност често налага горна граница на броя на пропусканията през кристализатора, които могат да се използват при комбинирания метод.

Установено е, че при кристализации с няколкократно пропуск не се проявява тенденция към повишаване на количеството на пепелни, оцветяващи вещества, както и на хидроксиметилфурфурол, на фурфурол и ацеталдехид. От тях най-бързо се увеличава количеството на оцветяващи вещества и поради това обикновено определящ фактор за броя на пропусканията през кристализатора, които ефективно могат да се използват е оцветяването на матерната течност.

Подходящи измервания за запазване на чистотата на матерната течност включват внимателен контрол върху условията, при които се провеждат изпаряването, обработването с въглен и кристализацията и по-специално на рН, температура и продължителност на провеждане на операциите. Предпочитаните условия са дискутирани в отделните части на настоящето описание, посветени на отделните етапи на метода.

Захранващият сироп за кристализатора за предпочитане се охлажда до около 140°F преди да бъде въведен в кристализатора. За да може да се постигне добив /теоретичен/ от 40-48% на кристална фруктоза, то разтворът трябва да съдържа минимум 95 % /с т в/ и тегловното съдържание на твърдо вещество да бъде 88.5-89.7 % /номинално 89 % /с т в//.

В определената порция се внасят зародилни кристали и старателно се разбърква при температура около 135°F , която се изчислява в зависимост от процентите на сухо вещество и на фруктозата в порцията. След като сиропът добре се разбърка с внесените кристали, от него се взема проба за да се определи точната температура на насищане. Охлаждащата система на кристализатора се нагласява така, че да осигури пренасищане на сироп в граници 1.00-1.05 /спрямо концентрацията на фруктоза/. Ако захарната маса е вече под тези граници, но все още не настъпва процес на образуване на кристали охлаждането трябва да продължи

Зараждането на кристали е процес, при който кристалите се оформят из течности, пренаситени разтвори /гели/ или наситени пари /облаци/. Кристалите се зараждат върху незначителни следи от странични вещества, действащи като ядро. Често онечистванията служат за това. Кристалите, образувани първоначално в малки области на матерната фаза след това се разпространяват и увеличават. По метода, съгласно настоящето изобретение зараждането

на кристали по този начин е нежелано, тъй като получаващите се кристали са с много малък размер. По-често се извършва контрол върху разпределението на големината на кристалите, като за целта за предпочитане се използват внесени в разтвора кристални зародиши.

Ходът на кристализацията може да се контролира индиректно чрез стойността на охлаждане на захарната маса, като температурата на охлаждащата вода се поддържа в съответствие с предварително определената крива на охлаждане, така че нивото на пренасищане да бъде от 1.0 до 1.35, като напр. 1.0 до 1.3.

За предпочитане пренасищането се измерва чрез директен контрол на развитието на кристализацията. Пренасищането може да се изчисли от процента на сухо вещество на матерната течност и процента на фруктозата. При използване на данните за пренасищане на разтвора може да се вземе решение дали да се продължи охлаждането по предварително определената крива на охлаждане, или степента на охлаждане да се измени, така че да се запази желаната степен на пренасищане.

Предпочитан е начинът за ефективна кристализация, който включва внасяне на кристални зародиши в сироп с концентрация на фруктоза над 95 %, който има съдържание на сухо вещество около 88 до 90 тегл. / , рН от около 3.7 до 4.3 и температура от около 130 до 133⁰F, като кристалните зародиши са около 7 до 10 тегл. / и имат среден размер на частиците около 150 до 250 микрометра. След внасяне на зародишите сиропът се подлага на контролирано охлаждане, което да предизвика кристализацията на фруктозата.

Охлаждането може да се проведе последния начин: от температура на сироба около 138 до около 115⁰F охлаждането се извършва със скорост около 0.5⁰F/час; от около 115 до около 86⁰F

сиропът се охлажда със скорост 1.0 до около 1.5°F/час. Препоръчително е нивото на пренасищане да се задържи под около 1.17, когато температурата на сиропа е повече от около 115°F и да се задържи под около 1.25, ако температурата на сиропа е под около 115°F. Максималната температурна разлика между температурите на охладителя и на захарната маса е около 10°F. По висока разлика между температурите може да предизвика зараждане на кристализация.

За предпочитане, обаче, охлаждането се контролира на няколко различаващи се степени, в най-малко три периода. Така напр., по време на първия период, когато температурата на сиропа е между около 138 до 125°F, охлаждането се извършва със скорост между около 1.0 и 1.5°F/час и пренасищането се задържа по-ниско от около 1.20. През време на втория "критичния" период, когато сиропът е с температура между около 125 и 110°F, охлаждането се извършва със скорост за предпочитане около 0.5 до 1.0°F/час и нивото на пренасищане се задържа по-ниско от около 1.17. А по време на третия период, период на бързо охлаждане, скоростта на охлаждане, когато температурата на сиропа е между около 110 и около 86°F, е за предпочитане около 1.5 до 2.5°F/час и пренасищането се задържа под около 1.25.

Установено е, че предпочитан начин за провеждане на охлаждането е да се включи непрекъснато действащ монитор на нивото на пренасищане към автоматичния контрол на температурата на охлаждащата вода. Един специфично предпочитан начин се състои в това, че данните от непрекъснато получаваната информация от измерванията на температурата на сиропа, температурата на охлаждащата вода и от степента на пренасищане се въвеждат в процесор. Процесорът е програмиран така, че да използва тези данни за контролиране на температурата на охлаждащата вода и по този

начин и степента на охлаждане на сиропа. Процесорът е програмиран така, че да се осъществи първо охлаждане на сиропа от температурата на внасяне на зародишни кристали $/T_0/$ до предварително определената критична температура $/T^*/$ със скорост $2.5^{\circ}\text{F}/\text{час}$. / Критичната температура се изчислява от $\%$ на фруктозата и на сухото вещество в хранящия кристализатора сироп и от температурата, при която пренасищането ще стане 1.17/. Програмата осигурява скорост на охлаждане на захарната маса $1^{\circ}\text{F}/\text{час}$ при охлаждане от T^* до 115°F и скорост на охлаждане $1.5^{\circ}\text{F}/\text{час}$ при охлаждане от 115°F до крайната температура /най-често 86°F /. Обаче, програмата е направена така, че да предотврати някакво извънмерно зареждане на зародиши. На първо място, програмата осигурява във всички случаи запазване на температурната разлика между захарната маса и охлаждащата течност, така че през цялото време на охлаждане тази разлика да не премине предварително определените стойности /най-често около 14°C /. На второ място, програмата осигурява във всички случаи нивото на пренасищане да не превиши предварително определената стойност /обикновено 1.28/ през целия период на охлаждането. Конкретните температури и стойности, описани по-горе могат да се оптимизират, при което да се оптимизира и кривата на зависимост на кристализацията без прекомерно експериментиране. Най-важният фактор, който влияе върху температурите е общото ниво на сухи вещества / $\%$ сухо вещество/ и общата повърхностна площ, в която се внасят зародишните кристали. Например, повишаването на нивото на сухи вещества би преместило критичния период в по-ранен етап на кривата на охлаждане и обратното. Намалването на общата повърхност, върху която се внасят кристални зародиши, напр. чрез намаляване на количеството им, ще доведе до разширяване на критичния период и обратното.

Кинетика на кристализацията, пренасищане

При кинетиката на кристализация, степента на растеж на кристалите е функция от движещата сила на концентрацията - моментната концентрация в матерната течност, в зависимост от концентрацията, която трябва да бъде налична при равновесното състояние за дадена температура.

Пренасищането е мярка за движещата сила на концентрацията. Има няколко начина за определяне на пренасищането. За кристализацията на фруктоза е установено, че най-надежния за целта на непрекъснат контрол на развитието на процесите в дадена партида е определянето на пренасищането на база на наличната вода. Така, пренасищането се дефинира като съотношение на грамовете фруктоза на грам вода в пренаситения сироп, спрямо това съотношение, което отговаря на равновесното състояние:

$$\text{Пренасищане} = \frac{\text{/Фруктоза/Вода/ Съществуващо}}{\text{/Фруктоза/Вода/ Равновесно}}$$

В идеалния случай, степента на охлаждане на партидата трябва да се регулира така, че да контролира нивото на пренасищане на матерната течност. Установено е, за кристализация на фруктоза с приемлив добив и с размери на кристалите в желания обхват е необходимо пренасищането да бъде в граници 1.0 до 1.30. Ниво на пренасищане под тези граници се проявява в продължаване на времето за охлаждане, докато по-голямо пренасищане от 1.35 довежда до прекъсване на образуването на зародиши.

Образуване на зародиши

При избиране на зададени стойности на пренасищането условията трябва да се съгласуват. Изглежда, че фруктозата няма установими неустойчиви зони, напр. граници в пренасищането, при които да не настъпва образуване на зародиши. Нарастването на

съществуващите кристали винаги е съпроводено със зараждане на нови кристали. Когато нивото на пренасищане се увеличава, се увеличава също и степента на растеж на кристалите, но същото става и със степента на образуване на кристални зародиши. Целта е да се намери такова ниво на пренасищане, че да се получи желания размер на кристалите, при едно изгодно от икономическа гледна точка време за провеждане на процеса.

Образуването на кристални зародиши, за които се говори по-горе е от типа "порой" или "шок". Като е споменато по-горе, кристализацията на фруктозата винаги е придружена от зараждане на нови кристали. Шоково зараждане на кристали може да настъпи в началото на зареждане на партидата при внасяне на кристалните зародиши. Очаква се, че то е причинено от ниски температури при внасянето. Ако кристализацията започне толкова рано, то е за предпочитане захарната маса да се загрее за отстраняване на зародишите. След като кристалните зародиши се разтворят в сиропа, то може да се започне отново.

Предпочитан метод за избягване на шоково зараждане на кристали е след внасяне на кристалните зародиши нивото на пренасищане да се задържи под 1.30. Масивно зараждане на кристали би причинило голямо увеличение на вискозитета на захарната маса създавайки много трудности при центрофугирането и значително увеличаване на времето за пречистване. Фините кристали, отделен от захарната маса създават много по-големи трудности при сушенето и тенденция към по-бърза агломерация. При масивната кристализация се получава продукт с нежелано малки средни размери на кристалите.

Установено е, че порция от сироп с обем 345,58 l, заредена в кристализатор с обем от 378,5 l ще изисква цикъл на охлаждане в продължение на 30 до 80 часа, обикновено около 35 до 40

часа за кристализация на фруктозата. През този период сиропът обикновено за предпочитане се охлажда на няколко етапа, за предпочитане на три етапа при различна скорост на охлаждане. Изискването за различаваща се скорост на охлаждане в отделните етапи е следствие на нелинейната зависимост на кристализацията на фруктоза от температурата. Различните скорости съответстват на различните периоди от растежа на кристалите, създадени по време на охлаждането.

Първоначалното охлаждане обхваща температурни граници под около 120°F . Планираната скорост на охлаждане е около 1 до $4^{\circ}\text{F}/\text{час}$; обикновената скорост е 2°F на час, което изисква четири до шест часа за провеждане на този етап, за предпочитане около осем часа. През това време настъпва нарастване почти изключително само на въведените зародишни кристали и гъстотата на захарната маса нараства бавно. Повечето от топлинното натрупване на охлаждащата вода идва от забележимата топлина.

Образуването на кристални зародиши може да възникне в този етап, обаче само ако температурата на внасяне на зародиши е прекалено ниска или когато пренасищането превишава 1.3.

В критичния период скоростта на нарастване се увеличава с коефициент от 2 до 4. Гъстотата на масата се повишава бързо и зародишите се нови кристали нарастват до желания размер. Ускоряват се и двата конкуриращи се процеса на нарастване на кристалите и на образуване на зародиши.

Границите на тази зона не са ясно дефинирани. Най-доброто място е при температура 120 до 110°F . В тази зона е необходима предпазливост, тъй като процесът на зародишане на кристали може лесно да се увеличи и да излезе из контрол. При запазване на умерено ниво на пренасищане /от 1.05 до 1.20/ е установено, че образуването на кристални зародиши може да се задържи в приемли-

ви граници. Равната скорост на охлаждане е предпочитан начин за контролиране на степента на пренасищане. Скоростта на охлаждане в тази зона е около 0.5 до 3.0^oF/час, като обикновено се препоръчва скорост на охлаждане от 0.5 до 1.5^oF/час. Предвиденото време за "критичния период" при тази скорост е около 10 до 40 часа, за предпочитане 18-22 часа.

В някои случаи високото ниво на пренасищане може да не предизвика образуване на кристални зародиши. В такива случаи, по-нататъчно охлаждане може да доведе до образуване на хемихидрат на фруктозата. Този вид има игловидни кристали, които предизвикват много висок вискозитет на масата /> 800,000 cps/. Не е практично тази маса да се подложи на центрофугиране. Тя може да претовари дори кристализатора. Кристалите на хемихидрата могат да бъдат открити при рутинната инспекция на продукта и да бъдат отстранени напълно през периода на охлаждане.

След приключване на "критичния период" гъстотата на масата е достатъчно висока, за да осигури по-голяма скорост на охлаждане без образуване на кристални зародиши. В тази зона на бързо охлаждане температурата на охлаждащата вода може бързо да бъде понижена. Скоростта на охлаждане на захарната маса е около 1 до 7^oF/час, като за предпочитане се препоръчва скорост от 1 до 4^oF/час. За провеждане на охлаждането от 110^o до крайната температура от около 100-75^oF са необходими около 3 до 12 часа, обикновено от 8 до 12 часа. Може да се проведе по-бързо охлаждане без образуване на кристални зародиши, но тогава ще се забави процеса на нарастване на кристалите и партидата ще остане с по-високо ниво на пренасищане на края на процеса. Част от остатъчното пренасищане може да се понижи чрез преместване на захарната маса в смесител или смесващ резервоар за определен период от време.

Тъй като охлаждането може да се извърши по-бързо в "периода на бързо охлаждане", отколкото в по-ранен етап на процеса, то има определена граница за това, колко голяма може да бъде температурната разлика между охлаждащата вода и захарната маса, която може да се допусне. Тази разлика не е определена прецизно но при охлаждането не трябва да се получава температурна разлика между захарната маса и охлаждащата повърхност по-голяма от около 15°F . Температурна разлика по-голяма от посочената може да предизвика образуване на кристални зародиши и замърсяване на охлаждащата повърхност.

Внасяне на кристални зародиши

Температурата на внасяне на кристални зародиши може да се различава от температурата на насищане на матерната течност в запълнения с изходна суровина кристализатор. За да се получи тази информация, може да се направи течна хроматограма на захранващия сироп и да се измери индекса на рефракция. Тези данни се използват за изчисляване на концентрацията на фруктозата, по процентното съдържание на фруктоза и на сухо вещество в захранващия сироп. Внасянето на кристални зародиши може да се осъществи в граници на пренасищане по-големи от 0.96, напр. от 1.0 до 1.10.

За предпочитане внасяната кристална фруктоза е със средна големина на кристалите около 100-400 микрона. Препоръчва се количеството на внесените кристали да бъде от 1 до 20 % /с т в/ Това количество се определя от желаната големина на кристалите в крайния продукт. Кристалните зародиши се внасят в заредения със суровина кристализатор, като се прави всичко възможно за равномерното разпределение на внасяните кристали в кристализатора. Както беше споменато по-горе, в патент на САЩ № 4,164,429 е описан метод и апарат за получаване на кристални зародиши.

Внасянето на кристали се извършва за предпочитане при първо смесване на кристални зародиши с захранващия фруктозен сироп до получаване на течна маса за въвеждане в кристализатора.

Това има ефект на кондициониране на повърхността на кристалните зародиши. Такова предварително внасяне на кристални зародиши в сиропа намалява до минимум образуването на мехури в кристализатора, вследствие внасянето на кристални зародиши. Мехурите са място, където е възможно да започне нежелана кристализация.

Постоянно внасяне на кристални зародиши е от голямо значение за осигуряване на повърхностната зона за израстване на кристалите от фруктоза. Тъй като съотношението повърхност/обем на зародишните кристали общо взето намалява с повишаване на размера на частиците, то ако размерът на зародишните кристали е по-голям, то е необходимо по-голямо тегло на зародишните кристали, за да се получи желаната повърхност.

Алтернативно, долната част - от 5 до 30 % , за предпочитане около 10 до 20 % от продукта може да бъде оставена в кристализатора, за да се използва за зараждане на кристализацията. Тази процедура е много по-лесна за изпълнение, в сравнение с използването на сухи кристални зародиши, но при нея се получава по-широко разпределение на размера на кристалите, тъй като остатъкът, използван за осигуряване на кристални зародиши съдържа фини частици, които иначе биха били отстранени в етапите на центрофугиране и изсушаване. По този начин се получава продукт с по-широк обхват от размери на кристалите, който може след това да бъде наситнен, за да се осигурят нормативно определените размери на кристалите на крайния продукт.

Предпочитан начин е да се добави горещ сироп върху остатъка, който да повиши температурата на захарната маса до температурата на насищане / приблизително 133^oF/ докато захранващият

сироп се охлажда до температурата на внасяне на кристални зародилци. Част от кристалната маса вероятно се губи при този процес. Въпреки този факт, крайната вислота на масата за предпочитане е най-малко в граници от 2 до 10 % /с т в/. Критичната част от тази операция се определя от крайната температура, достигната от захранващия сироп и захарната маса, която трябва да осигури пренасищане в граници от 1.00 до 1.10, при което загубата ще се доведе до минимум и продукцията на зародилци ще бъде малка.

Примери за изпълнение на изобретението
Пример 1

Кристализация на фруктоза се провежда в експериментален вариант на обичаен кристализатор, при използване на захранващ сироп със съдържание на фруктоза 95.82 % /с т в/ при 89.60 % сухо вещество. Кристализаторът е снабден с бъркалка с централен вал. Охлаждането се съществива чрез вътрешни ребра, прикрепени към централния вал. Кристализаторът почти се напълва с 386.1 л сироп. Охлаждането се провежда в продължение на около 40 часа след внасяне на кристалните зародилци. Обаче, в края на периода остава значително пренасищане /1.17/. Нартидата се контролира чрез проследяване на изменението на пренасищането. Кристалните зародилци се получават чрез пресяване на кристалния продукт през сито 2A R400/40. Материалът се пресява през сита с размери 55 и 100 меша, така че има среден размер на частиците 161 микрона. Сухите кристални зародилци се прибавят директно към сиропе в кристализатора. На Таблица IV е показана действителната програма на охлаждане, използвана по време на кристализацията. Пренасищането нараства през първите 18 часа до постигане на максимална стойност 1.26. След това се понижава до около 1.17 и остава такова при охлаждането.

Таблица IV

Период след внасяне на зародишите °F/час/	Начална темп. °F	Крайна темп. °F	Скорост на охлаждане
2.0 - 10.8	133.5	122.5	1.25
10.8 - 20.8	122.5	111.7	0.98
20.8 - 30.8	111.7	100.6	1.11
30.8 - 40.8	100.6	86.0	1.46

Кристалите в получения продукт имат среден размер от 268 микрона. Добивът на кристален продукт е 46 % , спрямо съдържанието на фруктоза в сиропа.

Разделяне

Предпочитан начин на отделяне на кристалите от фруктоза от матерната течност е центрофугиране в центрофуга с кош. Установи се, че в 14" x 6" центрофуга може да се разделит 13.14 % захарна маса за около 10-15 минути. Този период включва едно до три промивания с топла вода /120-200°F/, за предпочитане две. По висока температура на промиващата вода може да причини по-голямо разтваряне на фруктоза и загуби в добива. Препоръчва се количеството на промивната вода да бъде от 1 до 5 % спрямо захарната маса. Може да се използва деионизирана вода. За предпочитане рН на промивната вода е в граници от около 3 до 5.

Предпочитани условия за работа на центрофугата, използвана за отделяне на кристалите от фруктоза от матерната течност са следните: сила на гравитация около 1400, дебелина на утайката от около 5 до 7.5 см, влажност на утайката между около 0.7 до 1.5 % вода, чистота на продукта около 99.5 % , за предпочитане над около 99.8 % . Влажността на утайката и нейната чистота са важни фактори за получаване на неагломериращ се и стабилен продукт.

Продуктът се промива в центрофугата преди да се отстрани. Предпочита се промиване с вода във температура между около 150 и 180^oF в количество около 1 до 1.5 тегл. % спрямо захарната утайка. При използване на този начин за работа, загубите от продукта при промиването са най-често около 5 до 10 %. Промивните води, които съдържат фруктоза могат да се рециклират в етапа на обработване с въглен, за да се отстранят онечистванията, след което се концентрират.

Изсушаване

За изсушаване на получения продукт могат да се използват различни видове сушилни. Подходящи са сушилни с псевдокипящ слой, с вибриращ псевдокипящ слой, рафтови и барабанни сушилни. За предпочитане, влажната утайка от центрофугата се дозира в непрекъснато действащ смесител чрез шнеков транспортър с различни скорости. Сухият рециклиращ се материал се дозира в затворен транспортър / за избягване на смесването с въздух / при номинално съотношение до 4:1 над влажната утайка. Действието на смесителя трябва да бъде достатъчно, за да осигури смесване на влажния материал със сухия. Така смесената утайка се превърта в сушилната.

За предпочитане утайката се суши съвместно, за да се избегне прегряване на продукта. Въздухът в помещението трябва предварително да бъде пречистен, чрез преминаване през ултрафин боросиликатен филтър, предназначен да отстрани 95 % от частиците с големина от 0.5 микрона. Въздухът след това се нагрява до температура, така че след смесване с въздуха от охладителя да достигне 160^oF, при която се въвежда в сушилната.

Продуктът напуска сушилната при около 130^oF и се транспортира в охладителя. Контролирано количество от продукта се рециклира без охлаждане за внасяне в сушилната за третиране на мокра-

та утайка от центрофугата. Най-критичният показател при операцията по изсушаване е влажността на входящата утайка. Ако влажността е твърде висока, то при изсушаването се получават топчета и агломерати. Влажността може да се регулира чрез съотношението на сухите кристали, които се рециклират към влажната утайка. Инак, че съотношение 2:1 на сух рециклиращ се продукт спрямо влажната утайка обикновено е задоволително за да се получат добре оформени кристали, за да се осигури добро центрофугиране и да се избегне агломерация се изисква съотношението да бъде 3:1.

Утайката от центрофугирането се суши за предпочитане в въртяща се сушилна, за да се понижи влажността на кристалите от фруктоза под около 0.1 тегл. %. Установено е, че ако влажността на утайката от центрофугирането е над приблизително 1.5 тегл. % в сушилната ще се образуват бучки от продукта. Както беше посочено по-горе, влажността на утайката от центрофугирането се регулира чрез прибавяне на сух продукт. За препоръчване е да не се допуска температурата на продукта да надвиши 140°F. Предпочитани условия за работа на сушилната са следните: температура на въвеждания въздух около 170 до 250°F, за предпочитане 170 до 200°F, температура на изходящия въздух около 130 до 145°F, температура на продукта около 125 до 135°F и съдържание на влага в продукта под около 0.1 / , за предпочитане пониско от около 0.07 % .

Кондициониране /достигане на необходимото състояние/

Установено е, че ако кристалите от фруктоза се складират твърде топли, то по време на престоя ще се образуват бучки. Това явление се наблюдава също и при получаването на декстроза и захароза. Тъй като точният механизъм не е изследван, то се предполага, че влагата мигрира от по-големите кристали към

по-малките и предизвиква следваща кристализация на граничната повърхност. Този процес е резултат или на температурна разлика или на разлика във влажността, като и двете причини възникват вследствие на това, че кристалите не са в равновесно състояние. Опитите показват, че при изсушаване на продукта до по-ниска стойност /около 0.05 % / и охлаждането му до стайна температура довеждат до получаване на свободно изтичащ продукт без бучки. За да бъде в равновесие с фруктозни кристали с влажност 0.05 % въздухът при 70° трябва да има относителна влажност под 50 %.

За тези цели е подходящо използването на въртящ се охладител с насрещен поток от въздух. За охлаждане на кристалния продукт до температури под около 75°Г, за предпочитане под 72°Г се използва изстуден сух въздух. Препоръчва се влизаният охлаждащ въздух да бъде с температура под около 70°Г и относителна влажност под около 40 %. Времето на престой в охладителя трябва да бъде достатъчно, за да осигури добро кондициониране на продукта. Съдържанието на влага в крайния продукт е за предпочитане по-ниско от около 0.07 %.

Крайният продукт може да се сортира чрез пресяване и/или смилане. Продължителното съхранение на продукта при висока температура предизвиква сбиване и оцветяване на продукта, дори ако той е поставен в недопускащи овлажняване торби. Съхранението трябва да става при условия на контролирана влажност.

Смесване

Матерната течност, отделена от кристалния продукт при центрофугирането може да се върне в производствения цикъл за получаване на обогатен фруктозен сироп /ОФС/.

Освен това, че може да бъде смесена с декстроза, матерната течност, която остава след отделяне на кристалите може просто да бъде разрежена с вода, за да се получи много обогатен фрук-

тозен сироп /МОФС/.

След отделане на кристалната фруктоза матерната течност може да се смеси с декстроза или с разтвор, съдържащ декстроза до получаване като краен продукт на течен подсладител, съдържащ декстроза и фруктоза, напр. 55 % ОФС. Както е показано на фигура 3, част от съдържащите декстроза потоци може да се смеси с матерната течност преди подаването към крайните завършващи операции. Подбирането на отделните потоци, или само на един от тях се ^{определят от} състоянието на масовия баланс, като се цели да се получи желаното ниво на съдържание на фруктоза в течния подсладител като краен продукт. Най-често при провеждане на комбинирания метод, съгласно изобретението, се получава течен продукт със съдържание на 55 % /с т в/ фруктоза. Ако в матерната течност е налично достатъчно количество фруктоза, то е възможно да се смесване с него да се използва декстрозният поток от озахаряването, който обикновено съдържа 94-96 % /с т в/ декстроза.

Алтернативно, матерната течност, която обикновено съдържа 90-92 % фруктоза може просто да се разрежда с вода, до получаване на течен подсладител. Такова разреждане се препоръчва, ако е желателно да се запази фруктозата във вид на течност, тъй като е възможно допълнително изкристализиране на фруктоза из матерната течност, при положение, че тя не е разрежена под точката на насищане за всички възможни температури, при които тя може да попадне. Освен водата, за разреждане на матерната течност са подходящи следните разредители: водни захарни сиропи като декстrozни сиропи, сироп с високо съдържание на фруктоза много обогатен на фруктоза сироп /МОФС/ или обогатен фруктозен сироп /ОФС/, както и потоци от производството на такива сиропи. Друг начин за предотвратяване на кристализация на фруктоза из отделената матерна течност включва вземането на мерки за пред-

пазване на разтвора от изпаряване на водата в него, или намаляване на количеството на изпаряващата се вода, както и прибавяне на добавки, които да инхибират кристализацията.

Друг начин на употреба на отделената матерна течност, или на порции от нея се състои в получаване на не-кристален или полу-кристален фруктозен подсладител. Това се осъществява чрез диспергиране на матерната течност върху частици, които могат да се ядат и изсушаване на дисперсията до получаване на съдържащ фруктоза подсладител, където фруктозата е в аморфна или полу-кристална форма. Предпочитаните частици, върху които се диспергира течността са кристали от фруктоза.

В патент на САЩ № 4,517,021 е описан метод за получаване на полу-кристален фруктозен състав. Описаните там начини за работа могат да се използват и по метода, съгласно настоящето изобретение. Отделената матерна течност, съгласно изобретението може да се използва като фруктозен сироп за провеждане на метода и получената кристална фруктоза може да се използва като инициатор на кристализацията. По този начин е създаден един комбиниран метод за получаване на кристална фруктоза, на полу-кристална фруктоза и на един или повече течни подсладители, съдържащи фруктоза.

По-горе направеното описание е насочено към специфичните изпълнения на изобретението в съответствие с изискванията при съставяне на описанията в САЩ за изясняване и илюстриране на метода. За специалистите в тази област е очевидно обаче, че са възможни много модификации и изменения в устройствата, съставите и методите, без да се излезе от обхвата и смисъла на изобретението. Предполага се, че следващите претенции ще бъдат интерпретирани така, че да обхващат всички подобни модификации и изменения.

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Метод за получаване на течен подсладител, съдържащ фруктоза и декстроза, характеризиращ се с това, че включва кристализация на фруктоза ~~от~~ воден разтвор на фруктоза и добавяне на декстроза към разтвора след отстраняване на фруктозата.
2. Метод, съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че потокът на водния разтвор, съдържащ фруктоза и декстроза се разделя на два потока, първият от които се фракционира до получаване на поток с високо съдържание на фруктоза, фруктозата кристализира из този поток и поне част от този поток след отстраняване на фруктозата се обединява с втория поток.
3. Метод, съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че водният разтвор, съдържащ фруктоза се подлага на обработка за изомеризиране на част от декстрозата в него, до получаване на водния разтвор, съдържащ фруктоза и декстроза.
4. Метод, съгласно претенции от 1 до 3, характеризиращ се с това, че кристализацията на фруктозата се провежда при рН от 3.7 до 4.3.
5. Метод, съгласно претенции от 1 до 4, характеризиращ се с това, че преди кристализацията водният разтвор, съдържащ фруктоза се обработва с въглен и след това част от разтворителя се изпарява.
6. Метод, съгласно претенции от 1 до 5, характеризиращ се с това, че водният разтвор, съдържащ фруктоза и декстроза се фракционира, до получаване на разтвор, обогатен на декстроза, на първи фруктозен разтвор и на втори фруктозен разтвор, като вторият фруктозен разтвор има по-голямо съдържание на фруктоза в сравнение с първия фруктозен разтвор и фруктозата кристализира из втория фруктозен разтвор или из разтвори, получени от него

и разтворът след отстраняване на фруктозата се добавя към първия фруктозен разтвор и към воден разтвор, съдържащ декстро-за, който има по-голяма концентрация на декстро-за /сухо твърдо вещество/ в сравнение с първия разтвор.

7. Метод, съгласно претенция 6, характеризиращ се с това, че разтворът, съдържащ фруктоза и декстро-за се разделя на първи и втори поток, като първият поток се подлага на фракциониране и кристализация на фруктозата, а вторият поток се приобавя към първия фруктозен разтвор и към разтвора оставащ след отстраняване на фруктозата, като воден разтвор, съдържащ декстро-за.

8. Метод за получаване на кристална фруктоза и на течен под-сладител, съдържащ фруктоза, характеризиращ се с това, че включва следните етапи: кристализация на фруктоза из воден разтвор на фруктоза, до получаване на смес, съдържаща кристална фруктоза и матерна течност; отделяне на кристалната фруктоза от матерната течност; и инхибиране на следваща кристализация в матерната течност за получаване на течен подсладител, съдържащ фруктоза.

9. Метод за получаване на кристална фруктоза, характеризиращ се с това, че включва фракциониране на поток, съдържащ декстро-за и фруктоза до получаване на високо-фруктозен поток, със съдържание на фруктоза по-високо от 90 % /сухо твърдо вещество/ обработване на този високо-фруктозен поток с активиран въглен до получаване на пречистен фруктозен поток; изпаряване на този пречистен фруктозен поток до получаване на по-концентри-ран разтвор на фруктоза; и кристализация на фруктозата из този разтвор.

10. Метод за получаване на кристална фруктоза, характеризиращ се с това, че се състои в кристализация на фруктоза из разтвор на фруктоза до получаване на смес от кристална фруктоза и

матерна течност, съдържаща фруктоза; отделяне на кристалната фруктоза от матерната течност; смесване най-малкото на част от матерната течност с воден разтвор до получаване на разтвор на фруктоза с по-ниско съдържание на твърдо вещество; обработване на този разтвор с активиран въглен; и изпаряване на този разтвор с по-ниско съдържание на фруктоза и твърдо вещество до получаване на фруктозен разтвор с по-високо съдържание на твърдо вещество.

11. Метод за получаване на кристална фруктоза от разтвор на фруктоза, характеризиращ се с това, че се състои в това, че охлаждането на разтвора в първоначалния температурен обхват се извършва при една първоначална скорост на охлаждане; след това охлаждането в междинния температурен обхват става с междинна скорост, която е по-малка от първоначалната скорост на охлаждане; и охлаждането на разтвора в крайния температурен обхват се извършва със скорост, която е по-голяма от скоростта в междинния етап на охлаждане.