

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.II.1964 (P 103 890)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.III.1968

Kl. 89 c, 14

MKP C 13 d

3/14

UKD

Właściciel patentu: Rohm & Haas Company Filadelfia Stany Zjednoczo-
ne AmerykiSposób oczyszczania rozcieńczonego roztworu cukru
zawierającego rozpuszczone sole

1

Wynalazek dotyczy sposobu oczyszczania rozcieńczonego roztworu cukru uzyskiwanego po procesie defekacji i saturacji zawierającego jeszcze rozpuszczone sole przez przepuszczenie tego roztworu przez warstwę silnie kwasowego kationitu w postaci wodorowej.

Jak wiadomo, przy wytwarzaniu soku z cukru buraczanego i z cukru trzcinowego obecność soli nieorganicznych w roztworach cukru utrudnia odzyskiwanie sacharozy. Wiadomo również, że sole różnych metali mają różne działanie, a metale ziem alkalicznych takie jak wapń są dużo bardziej melasotwórcze niż sól. Obecność wapnia w roztworach rafinacyjnych nie jest korzystna również z tego względu, że jego sole są główną przyczyną tworzenia się kamienia kotłowego w wy-
parkach.

W celu uniknięcia tych niedogodności proponowano dotychczas dejonizowanie roztworu cukru uzyskiwanego po procesie defekacji i saturacji przez przepuszczanie go najpierw przez warstwę kationitu, którego jony wodorowe są wymieniane na kationy rozpuszczonej soli, a następnie przez warstwę anionitu, który adsorbuje kwas z roztworu cukru uzyskiwanego po jego przejściu przez kationit.

Zwykle przepuszcza się ten roztwór przez warstwy kationitu i anionitu seriami, a zawartość w nim soli zmniejsza się stopniowo. Wadą tego sposobu jest to, że odczyn kwaśny roztworu cukru

2

opuszczającego warstwę kationitu powoduje inwersję sacharozy. Do inwersji tej przyczynia się również to, że występujący w postaci wodorowej kationit działa jako heterogeniczny katalizator kwasowy.

W celu przewyciężenia tego zjawiska, temperaturę roztworu cukru trzeba obniżyć do około 20°C lub nawet niższej z tym, że i to obniżenie temperatury nie rozwiązuje trudności całkowicie.

Dalszą wadą powyższego sposobu jest to, że wysoka zawartość wapnia w roztworze cukru po procesie defekacji i saturacji powoduje konieczność stosowania specjalnych metod regeneracji kationitu.

Kationitami stosowanymi dotychczas przy dejonizowaniu roztworów cukru przez przepuszczanie ich przez jedną lub kilka warstw kationitu, były żywice zawierające silnie kwasowe grupy heteropolarne, takie jak sulfonian czy siarczan, oraz żywice, w których grupami heteropolarnymi są kwasowe rodniki karboksylowe.

Sulfonowane węgle, sulfonowane żywice fenoloformaldehydowe oraz sulfonowane kopolimery styreno-dwuwinylbenzenowe, które są typowymi silnie kwasowymi kationitami, powodują rozpad soli obojętnych, czyli zastąpienie kationów soli jonami wodorowymi kationitu. Kationity karboksylowe w postaci kwasowej posiadają słabą kwasowość i zasadniczo nie powodują rozszczepienia soli.

Ze względu na trudności jakie nastęrcza stosowanie silnie kwasowych żywic kationitowych, chętnie stosowano dotychczas przy oczyszczaniu cukru mniej skuteczne kationity słabo kwasowe. Możliwość inwersji cukru, która zwykle nie pozwalała na zastosowanie silnie kwasowych żywic, jest zasadniczo wyeliminowana przez użycie żywic słabo kwasowych. Równocześnie jednak następuje wyraźne zmniejszenie wydajności procesu, wskutek czego kationy nieorganiczne, związki azotowe i inne domieszki organiczne nie są usuwane w wystarczającym stopniu. Ze względu na problem inwersji związany ze stosowaniem sulfonowych kwasowych żywic kationitowych, wymiana jonów znalazła tylko ograniczone zastosowanie w przemyśle cukrowniczym.

Wszystkie wady dotychczas stosowanych sposobów eliminuje sposób według wynalazku, który polega na dwustopniowej obróbce roztworów cukru z zastosowaniem dwóch różnych kationitów (obydwóch w postaci H^+) o różnym stopniu usieciowania.

Im niższy jest stopień usieciowania kationitu, tym większa jest jego aktywność w inwertowaniu cukru na skutek katalizy heterogenicznej. Wynika to z większej prędkości przenikania cukru przez żelowatą strukturę mniej usieciowanej żywicy. Przy zastosowaniu tych stosunkowo słabo usieciowanych kationitów, groźba inwersji powoduje uciekanie się do tak kosztownych środków jak ochładzanie roztworów cukru od $60^{\circ}C$ do około $10^{\circ}C$, a następnie ich ponownego ogrzewania do temperatury $60^{\circ}C$ lub wyższej po reakcji z żywicą, w celu uzyskania kryształów cukru przez odparowanie.

Jak wspomniano wyżej, nawet przepuszczanie ochłodzonego roztworu cukru przez warstwę kationitu nie eliminuje zjawiska inwersji cukru. Zjawiska tego nie eliminuje również zastosowanie do oczyszczania mniej wydajnych słabo kwasowych kationitów karboksylowych. W ostatnich latach nastąpił rozwój produkcji żywic jonowymiennych wysoko usieciowanych, posiadających właściwość hamowania inwersji na skutek mniejszej prędkości przenikania cukru przez żelowatą strukturę takich żywic i w związku z tym mniejszej aktywności w katalizowaniu inwersji cukru.

Stosunkowo niedawno powstała możliwość uzyskiwania syntetycznych wymienniczy jonowych o budowie makrosiatkowej i o wysokim stopniu usieciowania co pozwala obecnie na tym skuteczniejsze stosowanie takich żywic do oczyszczania roztworów cukru. Żywice o wysokim stopniu usieciowania są jednak o tyle niezadawalające przy oczyszczaniu cukru, że nie usuwają zasadowych związków organicznych takich jak aminokwasy oraz pozostawiają jeszcze znaczne ilości popiołów.

Sposób według wynalazku pozwala na usunięcie z roztworu cukru zarówno kationów nieorganicznych jak i zasadowych związków organicznych przez wprowadzenie dwustopniowego oczyszczania tego roztworu. Według wynalazku roztwór cukru uzyskiwany po procesie defekacji i saturacji surowego soku cukrowego przepuszcza się najpierw przez warstwę silnie kwasowego i silnie usiecio-

wanego kationitu zawierającego 10,5% — 50% czynnika sieciującego, po czym roztwór uzyskany po przejściu przez wyżej wymieniony kationit przepuszcza się przez warstwę silnie kwasowego kationitu słabo usieciowanego o zawartości 1% — 10% czynnika sieciującego, przy czym oba kationity występują w postaci wodorowej.

Dzięki przejściu roztworu cukru przez wysoko usieciowany kationit następuje usunięcie z tego roztworu znacznej ilości jonów, a mianowicie większości kationów wchodzących w skład popiołu zostaje usunięta, przy czym inwersja cukru zachodzi w stopniu minimalnym. Przepuszczenie cukru przez drugą warstwę kationitu stosunkowo słabo usieciowanego powoduje usunięcie ewentualnie pozostałej ilości popiołu oraz zasadowych związków organicznych takich jak aminokwasy. Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że cukier kontaktuje się z kationitem słabo usieciowanym (posiadającym w dużym stopniu właściwość katalizowania inwersji cukru) przez krótszy okres czasu niż w przypadku oczyszczania tego roztworu tylko przy użyciu tego słabo usieciowanego kationitu.

Kationit silnie usieciowany regeneruje się korzystnie kwasem chlorowodorowym lub siarkowym. Natomiast kationit słabo usieciowany korzystnie traktuje się najpierw zasadą taką jak amoniak lub soda kaustyczna, albo solą taką jak chlorek sodowy bądź też mieszaniną alkaliów z solą. Po tej czynności, która ma na celu eluowanie zasadowych związków organicznych, regeneruje się ten kationit kwasem, jak w przypadku kationitu silnie usieciowanego poprzednio. Z otrzymanego wycieku można ewentualnie wyodrębnić cenne związki organiczne takie jak betaína, aminokwasy itp.

Silnie usieciowane kationity, stosowane w pierwszym stopniu oczyszczania, są dobrze znane i dostępne w handlu bądź w postaci nie-makrosiatkowej jak Amberlit IR-122 lub Amberlit 124, bądź też w nowszej postaci makrosiatkowej jak Amberlit 200. Słabiej usieciowane kationity są również dostępne w handlu, na przykład pod znakiem towarowym Amberlit IR-120.

Inne, mniej lub więcej różniące się odmiany sposobu według wynalazku mogą być również stosowane bez odbiegania od jego istoty i zakresu. Pomiedzy pierwszym i drugim stopniem oczyszczania można przeprowadzać dodatkowe operacje na przykład odsączanie lub traktowanie anionitem. Jednak postępując sposobem według wynalazku stosowanie tych dodatkowych operacji nie jest konieczne.

Wyniki uzyskane sposobem według wynalazku zależą zasadniczo od stosunku stopni usieciowania kationitów zastosowanych w dwóch kolejnych stopniach procesu. Natomiast nie istotny jest ani rodzaj użytego czynnika sieciującego i zasadniczego składnika polimeru ani ich połączenie, z tym, że kationit winien być silnie kwasowy. Można zastosować takie czynniki sieciujące jak dwuwinylobenzen, dwuwinylotoluen, trójwinylobenzen, dwuwinyloftalen, dwuakrylan lub dwumetakrylan

glikolu etylenowego, dwuakrylan lub dwumetakrylan glikolu propylenowego itp.

Poza tym można również stosować takie czynniki sieciujące jak 1,2-dwuwinylloksyetan, 1,2,3-trójiwinylloksypropan, 1,4-dwuwinylloksybutan, 1,2-dwu (winylomerkapto) etan, 1,4-dwu (winylomerkapto)butan, dwuwinylloksylen, dwuwiniloetylobenzen, eter dwuwinylowy, sulfon dwuwinylowy, alilowe estry z takimi związkami jak propanotriol, pentaerytryt, m-dwuhydroksybenzen itp., dwuwinylketon, siarczek winylu, akrylany, maleiniany, fumarany, ftalany, bursztyniany, węglany, maloniany, szczawiany, adypiniany, sebacyniany, winiany, krzemiany, trójkarbalilany, akonitany, cytryniany i fosforany alililu, amid kwasu N,N' — metylenodwuakrylowego, amid kwasu N,N' — etylenodwuakrylowego, 1,2-dwu (-metylometylenosulfonamido) etylen itd.

Poniższe przykłady ilustrują wyższość dwustopniowego oczyszczania nad oczyszczaniem przy użyciu tylko silnie usieciowanego lub tylko słabo usieciowanego kationitu. Sposób według wynalazku z jednej strony nie powoduje przyrostu ilości cukru inwertowanego w stosunku do wyników uzyskanych przy zastosowaniu samego kationitu silnie usieciowanego a z drugiej strony stopień oczyszczenia roztworu cukru przewyższa nawet stopień oczyszczenia tego roztworu przy zastosowaniu samego kationitu słabo usieciowanego.

Przykład I. Trzy 25-litrowe próbki roztworu cukru buraczanego po drugiej saturacji w rafinerii ochłodzono do temperatury około 15°C i dejonizowano odpowiednio trzema metodami:

Metoda A (według wynalazku). Kolumnę zawierającą 1 litr silnie kwasowego kationitu wytworzonego ze styrenu i 12,5% dwuwinyllobenzenu jako czynnika sieciującego, regenerowano przepuszczając przez nią 2 litry 5% roztworu HCl, po czym przepuszczono przez tę kolumnę roztwór cukru z taką prędkością, aby cała ilość roztworu została przeprowadzona przez kolumnę w ciągu 2 godzin.

Następnie wyciek roztworu cukru z pierwszej kolumny przepuszczono przez drugą kolumnę zawierającą 0,5 litra silnie kwasowego kationitu wytworzonego ze styrenu i 8,5% dwuwinyllobenzenu, przy czym również i tę kolumnę regenerowano przedtem 1 litrem 5% HCl. Prędkość przepływu roztworu cukru przez drugą kolumnę była taka sama jak w przypadku pierwszej kolumny.

Metoda B. Kolumnę zawierającą 1,7 litra kationitu takiego jaki zawierała pierwsza kolumna w metodzie A regenerowano przepuszczając przez tę kolumnę 3,4 litrów 5% roztworu HCl, po czym przez kolumnę wypełnioną tym kationitem przepuszczono roztwór cukru taki jak w metodzie A, z taką prędkością, aby cała ilość roztworu została przeprowadzona przez kolumnę w ciągu około 2 godzin.

Metoda C. Kolumnę zawierającą 1,7 litra kationitu takiego jaki zawierała druga kolumna w metodzie A, regenerowano przepuszczając przez tę kolumnę 3,4 litrów 5% roztworu HCl, po czym przez kolumnę wypełnioną tym kationitem przepuszczano roztwór cukru taki jak w metodzie A z taką prędkością, aby cała ilość roztworu została

przeprowadzona przez kolumnę w ciągu około 2 godzin.

Wyniki podaje poniższa tablica I.

Tablica I

Metoda	Usunięte substancje nieorganiczne w % wagowych	Usunięte zasady organiczne w % wagowych	Przyrost ilości cukru inwertowanego w % wagowych
A	97	86	0,03
B	95	47	0,03
C	95	71	0,08

Przykład II. Dwie 25-litrowe próbki roztworu cukru trzcinowego po defekosaturacji fosforanowej w cukrowni ochłodzono do temperatury około 12°C i dejonizowano odpowiednio trzema metodami:

Metoda A (według wynalazku). Kolumnę zawierającą 1 litr silnie kwasowego kationitu wytworzonego ze styrenu i 12,5% dwuwinyllobenzenu jako czynnika sieciującego, regenerowano przepuszczając przez nią 2 litry 7% roztworu H₂SO₄, po czym przez tę kolumnę przepuszczono roztwór cukru z taką prędkością, aby cała ilość roztworu została przeprowadzona przez kolumnę w ciągu około 2 godzin.

Następnie wyciek roztworu cukru z pierwszej kolumny przepuszcza się przez drugą kolumnę zawierającą 0,5 litra silnie kwasowego kationitu wytworzonego ze styrenu i 8,5% dwuwinyllobenzenu, przy czym również i tę kolumnę regenerowano uprzednio 1 litrem 7% H₂SO₄. Prędkość przepływu roztworu cukru przez drugą kolumnę była taka sama jak w przypadku pierwszej kolumny.

Metoda B. Kolumnę zawierającą 1,7 litra silnie kwasowego kationitu wytworzonego ze styrenu i 12,5% dwuwinyllobenzenu jako czynnika sieciującego regenerowano, przepuszczając przez tę kolumnę 3,4 litrów 7% roztworu H₂SO₄, po czym przez kolumnę wypełnioną tym kationitem przepuszczono roztwór cukru tak jak w metodzie A, z taką prędkością, aby cała ilość roztworu została przeprowadzona przez kolumnę w ciągu 2 godzin.

Metoda C. Kolumnę zawierającą 1,7 litra silnie kwasowego kationitu wytworzonego ze styrenu i 8,5% dwuwinyllobenzenu regenerowano, przepuszczając przez nią 3,4 litrów 7% roztworu H₂SO₄, po czym przez kolumnę wypełnioną tym kationitem przepuszczono roztwór cukru tak jak w metodzie A, z taką prędkością, aby cała ilość roztworu została przeprowadzona przez kolumnę w ciągu około 2 godzin.

Wyniki podaje poniższa tablica II.

Tablica II

Metoda	Usunięte substancje nieorganiczne w % wagowych	Usunięte zasady organiczne w % wagowych	Przyrost ilości cukru inwertowanego w % wagowych
A	98	90	0,03
B	96	50	0,03
C	96	70	0,09

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania rozcieńczonego roztworu cukru zawierającego rozpuszczone sole, uzyskiwanego po procesie defekacji i saturacji, przez przepuszczanie go przez warstwę silnie kwasowego kationitu występującego w postaci wodorowej, **znamienny tym**, że roztwór oczyszcza się dwustopniowo, najpierw przez przepuszczenie go przez warstwę kationitu zawierającego 10,5% — 50% czynnika sieciującego, a następnie przez warstwę kationitu zawierającego 1% — 10% czynnika sieciującego, po czym kationit regeneruje się.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór cukru przepuszcza się przez kationit

zawierający jako silnie kwasowe grupy heteropolarne grupy sulfonianowe lub siarczanowe.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako kationit zawierający 10,5% — 50% czynnika sieciującego stosuje się żywice o budowie makrosiatkowej.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, **znamienny tym**, że kationit silniej usieciowany regeneruje się kwasem nieorganicznym takim jak kwas siarkowy lub chlorowodorowy, a kationit słabiej usieciowany najpierw amoniakiem, sodą kaustyczną, lub chlorkiem sodowym w celu usunięcia z niego zasadowych związków organicznych, a następnie kwasem nieorganicznym, jak kwas chlorowodorowy lub siarkowy.