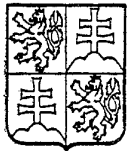


# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

# 277 454

ČESKÁ  
A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ  
ÚŘAD PRO  
VYNÁLEZY

- (21) Číslo přihlášky: **3938-89**  
(22) Přihlášeno: 29. 06. 89  
(30) Právo přednosti:  
21. 02. 89 HU 89/829  
(40) Zveřejněno: 18. 11. 92  
(47) Uděleno: 28. 12. 92  
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 17. 02. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 13 K 11/00**

(73) Majitel patentu:  
Slovenská technická univerzita v Bratislave,  
Bratislava, CS;

(72) Původce vynálezu:  
Smelík Andrej doc. ing. CSc., Bratislava, CS;  
Barta József dipl. ing. dr., Budapest, HU;  
Takács István dipl. ing. dr. CSc., Budapest,  
HU;  
Vukov Konstantin prof.dr.dipl.ing.DrSc.,  
Budapest, HU;  
Sümegei József dipl. ing. dr.,  
Nemesnádudvar, HU;  
Beszics Gyula dipl. ing., Budapest, HU;

(54) Název vynálezu:  
**Spôsob kryštalizácie fruktózy z vodného  
roztoku**

(57) Anotace:  
Podstata kryštalizácie fruktózy z vodného roztoku spočíva v tom, že kryštalizácia prebieha v dvoch nezávislých úsekoch, medzi ktorými je prechodný úsek s teplotným spádom aspoň 7 °C/h., pričom prvý úsek kryštalizácie prebieha v rozmedzí teplôt 74 až 55 °C pri teplotnom spáde 1,5 až 2,0 °C/h. a pri pomere teploty a koncentrácie 4,8 až 5,5 °C/% aspoň v troch krokoch a druhý úsek kryštalizácie prebieha v rozmedzí teplôt 51 až 20 °C pri teplotnom spáde 1,2 až 1,5 °C/h. a pri pomere teploty a koncentrácie 3,8 až 4,5 °C/% aspoň v štyroch krokoch.

CS 277 454 B6

## Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu kryštalizácie fruktózy z vodného roztoku chladením zahusteného roztoku fruktózy zaočkovaného drobnými kryštálkami fruktózy.

Dôležitá úloha fruktózy vo výžive je všeobecne známa, na jej prípravu sa používa viacero surovín, menovite sacharóza, buď v kryštalickej forme alebo v roztoku, napríklad v melase, izomerizovaný škrobový sirup /"izomeróza"/ taktiež inulín, ktorý sa získa po vyluhovaní hlízy topinamburu. Celkový cukor hydrolyzáta takéhoto inulínu zo 70 až 85 % sa skladá z fruktózy.

Príprava chemicky čistých roztokov z vyššie vymenovaných surovín, respektíve ich hydrolyzátoov vhodných na kryštalizáciu, môže sa diať separačnou metódou, komplexotvorným spôsobom, ako aj enzymaticky. V praxi sú významné separačné postupy spomedzi ktorých sa v priemysle udomácnili dve metódy: vyzrážanie fruktózy vo forme fruktozáta vápenatého, respektíve selektívne delenie na stĺpcovej chromatografii.

Vo všeobecnosti sa od fruktózového roztoku, vhodného na kryštalizáciu, požaduje aby 95 % jeho sušiny tvorila fruktóza a aby neobsahoval nečistoty väčšej molekulovej hmotnosti, ktoré by zabráňovali kryštalizácii. Podľa patentových spisov DE 1163307 a 2015571, CH 505202, SU 407947, US 4 846 347, FR 2 154 951, sa roztok do veľkej miery - všeobecne do 1 až 5 % obsahu vody - zahustí, potom po zmiešaní alkoholu sa kryštáliky vylučujú tepelným spracovaním. Riešenia objasnené vo vymenovaných spisoch sa od seba líšia mierou zahustenia, pomerom a druhom alkoholu /metanol, etanol, propanol/ spôsobom zaočkovania kryštálkami, respektíve svojim tepelným režimom.

Podľa patentového spisu HU 166 641 vyvolá sa kryštalizácia zahusteného fruktózového roztoku po prídavku určitým spôsobom počítaného množstva očkovacích kryštálikov. Ďalej sa pokračuje tak, že k sirupu sa pridá nový, zahustený fruktózový roztok, pričom sa sirup premiešava. Napokon sa kryštáliky od matečného sirupu oddeľia.

Predmetom patentového spisu HU 174 513 je technológia, ktorú možno považovať za ďalšie rozvinutie vyššie uvedeného spôsobu, a obsahuje spresnené údaje vzťahované na hodnotu PH roztoku, teplotnú oblasť, v ktorej sa vyvolá nasýtenosť fruktózového roztoku, množstvo očakávacích kryštálikov a na iné parametre. Faktor presýtenosti sa v priebehu chladenia udržiava v medziach 1,1 až 1,2.

Nedostatkom vyššie uvedených riešení je, že doba kryštalizácie je relatívne dlhá, obvykle sa nachádza v medziach 48 až 72 hodín, kryštalizačné zariadenia sú zložité, postupy sú neekonomické a sú pomerne náročné na energiu. Kryštáliky sú nevhodne malé, priemerný rozmer kryštálov je v medziach 50 až 600  $\mu\text{m}$ .

Na eliminovanie ťažkostí pri kryštalizácii z vodných roztokov sa vyvinula aj taká technológia, v priebehu ktorej sa premení fruktóza na sčasti kryštalické sypké granule. Technológia sa

používa najmä pri zmesiach obsahujúcich značné množstvo glukózy. Podľa patentového spisu DE 2 333 513 do silne zahustených fruktózových roztokov s obsahom glukózy sa primiešavajú fruktózové a prípadne glukózové kryštálky, potom nafukovaním suchého vzduchu roztok akoby "navršíia" na "očkujúce" kryštálky. Podobný postup obsahuje aj patentový spis DE 2 426 437. Nedostatkom týchto riešení je, že ako z hľadiska prevádzkovania, tak zo strany vybavenia sú komplikovanejšie a drahšie - už len pre potrebu nosného média.

### Podstata vynálezu

Podstata spôsobu kryštalizácie fruktózy z vodného roztoku podľa vynálezu spočíva v tom, že kryštalizácia prebieha u dvoch nezávislých úsekoch, medzi ktorými je prechodný úsek s teplotným spádom aspoň 7 °C/h., pričom prvý úsek kryštalizácie prebieha v rozmedzí teplôt 74 až 55 °C pri teplotnom spáde 1,5 až 2,0 °C/h. a pri pomere teploty a koncentrácii 4,8 až 5,5 °C/% aspoň v troch krokoch a druhý úsek kryštalizácie prebieha v rozmedzí teplôt 51 až 20 °C pri teplotnom spáde 1,2 až 1,5 °C/h. a pri pomere teploty a koncentracie 3,8 až 4,5 °C/% aspoň v štyroch krokoch.

Riešenie podľa vynálezu sa zakladá na skutočnosti, že existuje taká teplotná oblasť rovnovážnej krivky fruktózy, kde nie je metastabilná oblasť. Tu má krivka len jeden úsek, a odtiaľ na oboch stranách zvierajú metastabilnú oblasť ohraničujúce spodné a horné úseky krivky oblasti - metastabilné oblasti - rôzneho tvaru a rozmeru. Proces kryštalizácie treba súhlasne zvoleným rozdielnostiam metastabilných oblastí viesť od seba odlišnými parametrami, ostávajúc v metastabilnej oblasti, kde zasa chýba metastabilná oblasť čiže na prechodovom úseku, kryštalizačný proces treba prerušiť, s čím možno obísť dostaveniu sa neželateľnej, spontánnej kryštalizácii.

Postupne podľa vynálezu sa roztok zahustí, zahustený roztok sa zaočkuje pridávaním drobnozrnných kryštálov fruktózy a zo zaočkovaného roztoku chladením sa vylúčia kryštály, ktoré sa od tekutej fázy oddelia. Pre tento postup je charakteristické to, že prerušiac chladením vyvolaný kryštalizačný proces, vylúčenie kryštálov sa uskutoční v dvoch od seba nezávislých odlišných úsekoch, na kryštalizačnom úseku, ktorý spadá do vyššej teplotnej oblasti chladenia, pomer teploty a koncentracie čiže jednotlivé schody chladenia sa volia po 4,8 až 5,5 °C, a pri chladení sa uplatnia aspoň tri kroky.

Pomer teploty a koncentracie na kryštalizačnom úseku, ktorý spadá do nižšej teplotnej oblasti chladenia, čiže jednotlivé schody chladenia sa volia po 3,8 až 4,5 °C, a pri chladení sa uplatnia aspoň štyri kroky.

Chladenie na kryštalizačnom úseku, ktorý spadá do nižšej teplotnej oblasti chladenia sa robí s rýchlosťou 1,5 až 2,0 °C, v kryštalizačnom úseku, ktorý spadá do nižšej teplotnej oblasti chladenia, s rýchlosťou 1,2 až 1,5 °C, v prechodnom úseku zase teplotný spád nastaví aspoň na hodnotu 7,0 °C/h., výhodne okolo

8,0 °C/h. Prvý úsek kryštalizácie sa začína pri 74 °C a ukončí pri teplote okolo 55 °C, druhý úsek kryštalizácie zasa sa začína pri 51 °C a ukončí asi pri teplote 20 až 25 °C.

### Príklad uskutočnenia vynálezu

#### Príklad

Roztok fruktózy sa pri teplote 74 °C zahustí na 90%nú hmotnostnú koncentráciu. Fruktózny roztok sa ihneď zaočkuje drobnozrnnými kryštálkami fruktózy. Pridávanie očkovacích kryštálikov do roztoku sa robí známou metódou. Zaočkovaný koncentrovaný roztok sa pri 74 °C podrobí prvej etape chladenia. Teplota roztoku sa tu v troch krokoch za 12 hodín zníži na 55 °C. V každom jednom kroku je priemerný teplotný spád, ktorý vyvolá pokles koncentrácie 5,0 °C/%. V tejto etape chladenia sa začne vylučovanie kryštálov. Tu je účelné rýchle zníženie teploty, lebo rozpustená fruktóza sa pri vyššej teplote rýchlo rozkladá, hlavne keď sú prítomné nečistoty, napríklad elektrolyty, osobitne hydroxylové ióny ako vo väčšej koncentrácii ióny vodíka, ktoré katalyzujú rozklad.

Na začiatku prvej etapy sa rýchlosť chladenia nastaví na 2,0 °C/%, v ďalšom priebehu tejto etapy zasa na 1,5 °C/%.

Roztok ochladený na 55 °C - vtedy už kryštalická masa - sa prevedie cez prechodný úsek, kde sa ochladzovacia operácia koná takou rýchlosťou, že pri nej sa netvorí alebo tvorí prakticky zanedbateľné množstvo kryštálov. V tomto prechodnom úseku sa teplota kryštalickej masy zníži za 0,5 hodín z 55 °C na 51 °C.

Kryštalická masa z prechodného úseku sa potom podrobí kryštalizácii v druhej etape chladenia s nižšou teplotnou oblasťou, kde sa hmota počas štyroch krokov chladenia v priebehu 18 hodín schladí z 51 °C na 24,4 °C. V jednotlivých krokoch je teplotný spád, vzťahujúci sa na zníženie koncentrácie, 4,0 °C/%. V tejto etape sa vylučovanie kryštálov nastavených na želaný rozmer ukončí.

Z kryštalickej masy sa oddelia kryštály od tekutej fázy roztoku. Potom sa kryštáliky sušia vzduchom. Na sušenie je účelné používať približne 45 °C teplý vzduch, ktorého relatívna vlhkosť neprekročí 30 %.

Na priložených obrázkoch sú znázornené rovnovážne krivky roztokov.

Na obr. 1 je znázornená rovnovážna krivka roztokov a na obr. 2 rovnovážna krivka vodného roztoku fruktózy.

Krivka vyznačená na obr. 1 demonštruje zmenu koncentrácie roztokov v závislosti od teploty, nezávisle od hmoty nejakého roztoku. Spodný a úsek krivky reprezentuje spodnú, horný b úsek zasa hornú hranicu rovnovážneho stavu.

V spodnom úseku krivky b, teda v presýtenej oblasti P, je v tekutine tuhá fáza v rozpustenom stave. V tejto oblasti možno započat kryštalizáciu, napríklad zanesením očkujúcich kryštálov. Oblasť nad horným úsekom krivky b je instabilná /labilná/ L. V tejto oblasti nemožno ovplyvňovať tvorbu kryštálov. V instabil-

nej oblasti  $L$  totiž dochádza k spontánnej kryštalizácii. Kryštalizačná procedúra má teda prebehnúť v metastabilnej oblasti  $M$ , ktorá je ohraničená úsekmi krivky  $a$  a  $b$ , kde kryštály sa z roztoku cielene a ovplyvniteľne dajú vylúčiť. Podľa obr. 1 napríklad ochladením roztoku zo  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  na  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  klesne jeho koncentrácia  $K$  zo  $100\text{ mg/l}$  na  $60\text{ mg/l}$ , teda hmotnosť vylúčených kryštálov je  $40\text{ mg}$ . Pretože v prípade krivky podľa obr.1 je závislosť koncentrácie od teploty monotónna, chladenie možno takto robiť plynule, neprerušene.

Ako vidieť na obr. 2 rovnovážna krivka fruktózy sa líši od všeobecnej krivky nasýtenia roztoku podľa obr.1 - disponuje osobitným tvarom, charakteristickým len pre fruktózu. Koncentrácia nasýteného roztoku fruktózy nezávisí monotónne od teploty, ale v istej úzkej teplotnej oblasti, menovite medzi  $51\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $54\text{ }^{\circ}\text{C}$ , má krivka len jeden úsek, ktorý sa na obr.2 označil symbolom  $e$ . Od tohto napravo a naľavo sú dvojice  $c$ ,  $d$  a  $g$ ,  $f$  úseky krivky, ktoré ohraničujú metastabilnú oblasť  $M_{II}$ , resp.  $M_{II}$ .

Oblasť, nad  $d$  a  $g$  úsekmi krivky, ohraničujúca metastabilnú oblasť  $M_I$  a nad prechodným  $e$  úsekom krivky, je instabilná  $L$  /labilná/. Pod  $c$  a  $f$  úsekmi krivky a pod prechodným  $e$  úsekom krivky sa tiahne zase presýtená oblasť  $P$ . Horný  $d$  úsek krivky, oddeľujúci  $M_I$  metastabilnú a  $L$  instabilnú oblasť demonštruje, že náhle klesne koncentrácia nasýteného roztoku s teplotou. Pri  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  prechádza do  $e$  prechodného úseku krivky, potom od  $51\text{ }^{\circ}\text{C}$  opäť náhle vzrastie koncentrácia, čo demonštruje horný  $g$  úsek krivky.

Spôsobom kryštalizácie fruktózy podľa vynálezu možno dosiahnuť kvalitné kryštály rozmeru  $600$  až  $1\ 200\ \mu\text{m}$ . Kryštalická fruktóza je sypká, dobre sa dá dávkovať, jej hygroskopičnosť je priaznivá. Doba kryštalizácie je malá, vcelku  $30,5$  hodín.

#### Priemyselné využitie

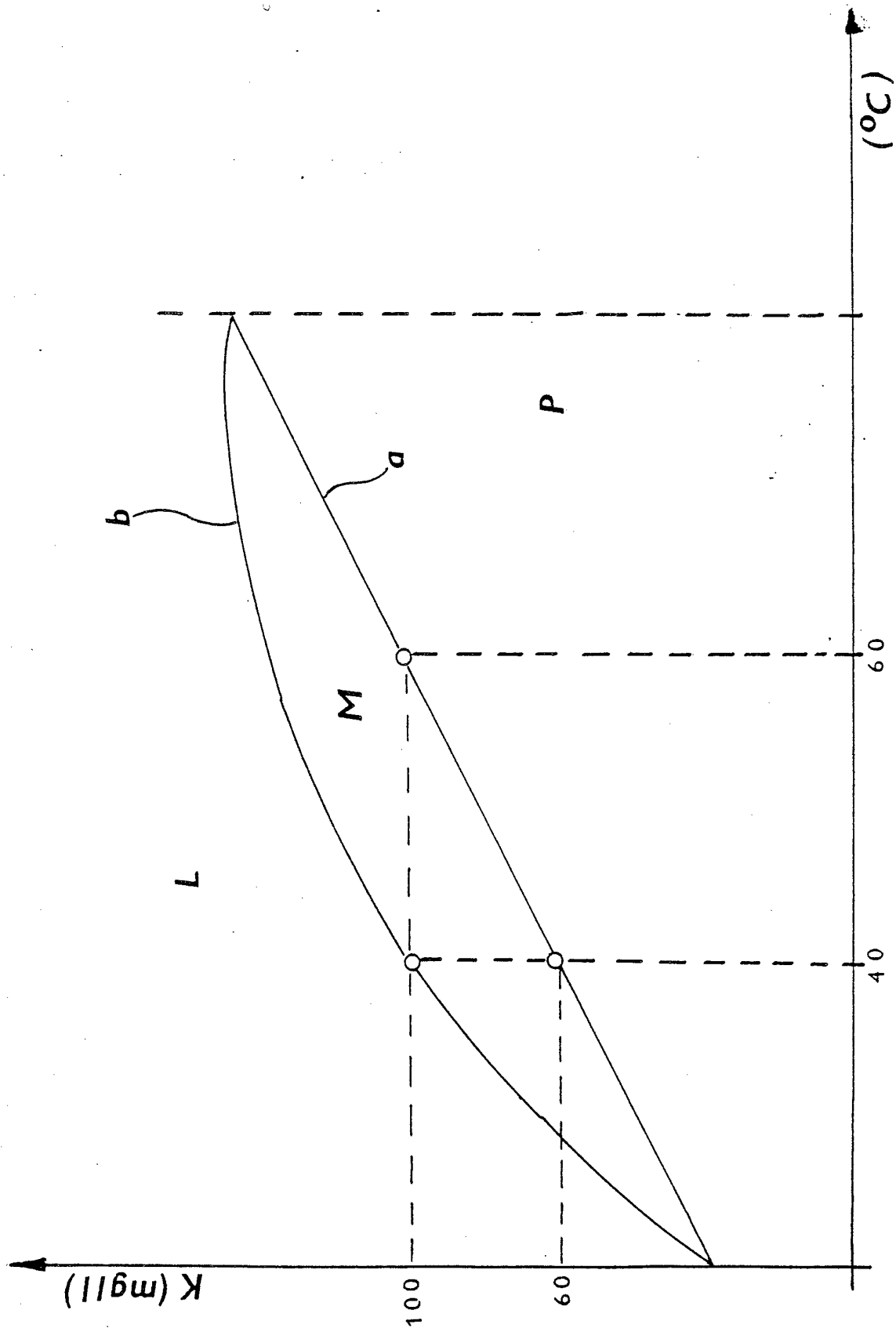
Spôsob podľa vynálezu možno využiť jednak v potravinárskom priemysle ako aj v chemickom priemysle tam, kde sa vyžadujú chemicky čisté roztoky fruktózy.

## P A T E N T O V É    N Á R O K Y

Spôsob kryštalizácie fruktózy z vodného roztoku chladením zahusteného roztoku fruktózy zo 74 °C na 20 °C zaočkovaného drobnými kryštálikmi fruktózy s následným oddelením tuhej fázy od kvapalnej, vyznačujúci sa tým, že kryštalizácia prebieha v dvoch nezávislých úsekoch, medzi ktorými je prechodný úsek s teplotným spádom aspoň 7 °C/h., pričom prvý úsek kryštalizácie prebieha v rozmedzí teplôt 74 až 55 °C pri teplotnom spáde 1,5 až 2,0 °C/h a pri pomere teploty a koncentrácie 4,8 až 5,5 °C/% aspoň v troch krokoch a druhý úsek kryštalizácie prebieha v rozmedzí teplôt 51 až 20 °C pri teplotnom spáde 1,2 až 1,5 °C/h a pri pomere teploty a koncentrácie 3,8 až 4,5 °C/% aspoň v štyroch krokoch.

2 výkresy

Obr. 1



Obr. 2

