

Warszawa, dnia 30 listopada 1950 r.



C13d 3/14

Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33908

Kl. 89 c, 14

N. V. Octrooien Maatschappij „Activit“

(Amsterdam, Niderlandy)

Sposób oczyszczania cieczy, zawierających cukier

Zgłoszono 2 lipca 1946 r.

Udzielono 11 listopada 1949 r.

Pierwszeństwo: 18 października 1939 r. dla zastrz. 1, 2, 5, 7 (Niderlandy)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu oczyszczania soków zawierających cukier, np. roztworów sacharozy, melasy, glukozy lub maltozy, przez usuwanie niecukrów. Znany sposób oczyszczania soków cukrowych polega na traktowaniu tych soków wapnem, przy czym strąca się dużo niecukrów. Oddzielanie substancji strąconej i usuwanie wapna z roztworu odbywa się za pomocą dwutlenku węgla lub dwutlenku siarki. Stosowano również do oczyszczania roztworów cukrowych materiały w rodzaju ziemi okrzemkowej, węgla aktywnego i koloidalnych substancji humusowych. Mimo to jednak zupełne oczyszczenie soków, to jest zupełne usunięcie wszystkich substancji niecukrowych, soli nieorganicznych i organicznych nie zostało bynajmniej osiągnięte.

Przy najlepszym oczyszczaniu soku trzciny cukrowej lub buraków cukrowych pozostaje od 5 — 10% zanieczyszczeń po przeliczeniu na substancję suchą. W celu uzyskania cukru konieczne są wielokrotne krystalizacje. Oprócz cukru otrzymuje się jeszcze ciecz, tak zwaną melasę, która

zawiera 50% cukru, nie dającego się wykrystalizować wskutek obecności niecukrów.

Zgodnie z wynalazkiem uwalnia się cieczę, zawierającą cukier, od niecukrów organicznych i innych zanieczyszczeń, przepuszczając tę cieczę przez substancje posiadające zdolność wymiany jonów. Wszystkie substancje posiadające właściwości wymieniania jonów i pochłaniania substancji niezjonizowanych, stosowane według wynalazku, są, praktycznie biorąc, nierozpuszczalne w cieczach oczyszczanych.

Znane są różne substancje, posiadające zdolność wymiany jonów. Znane są tak zwane zeolity, wymienające kationy, lecz zeolity są łatwo rozpuszczalne w roztworach, dlatego też nie nadają się do oczyszczania soków cukrowych zgodnie z wynalazkiem. Jako substancje wymienające kationy nadają się substancje uzyskiwane przy działaniu kwasu siarkowego i podobnych środków odwadniających na substancje podlegające zwęglaniu, np. na węgiel kamienny w temperaturze poniżej 300°C. Bardzo dobrym wymienia-

czem kationu (kationitem) jest produkt uzyskany przez działanie bezwodnika kwasu siarkowego na antracyt w temperaturach pomiędzy 50° i 250°C. Otrzymane w ten sposób kationity wytrzymują traktowanie najsilniejszymi chemikaliami i mogą być regenerowane za pomocą roztworów kwasów lub soli.

Jako substancje wymieniające kationy (kationity) stosuje się również syntetyczne żywice, np. produkty kondensacji aldehydów oraz jedno- lub wielowodorotlenowych fenoli, jak resorcyny i tanniny.

Jako anionity znane są niektóre tak zwane zasady Schifffa oraz inne nierozpuszczalne żywcowe produkty kondensacji o charakterze alkalicznym.

Raikow stwierdził już w roku 1896 (Berichte 1896), że produkt kondensacji formaldehydu i aniliny ma charakter alkaliczny, jest, praktycznie biorąc, nierozpuszczalny i również tworzy sole nierozpuszczalne. Tak samo zachowują się produkty kondensacji aldehydów i pierścieniowych połączeń z grupami aminowymi lub iminowymi. Ustalono według wynalazku, że liczne żywice syntetyczne są ciałami amfoterycznymi. Tak np. żywica tworząca kationit może w pewnych przypadkach działać jako anionit.

Przepuszczanie soków cukrowych przez kationity i anionity można stosować w różnych stadiach oczyszczania soków cukrowych. Niekiedy wskazane jest przepuszczanie soków cukrowych przez te substancje bezpośrednio po dyfuzji, w celu uniknięcia innych kosztownych sposobów oczyszczania soków, jak np. stosowanie dużej ilości wapna, które następnie musi zostać strącone za pomocą dwutlenku węgla lub dwutlenku siarki. Znaną jest rzeczą, że wapno niszczy liczne cenne substancje soku cukrowego, np. witaminy. Sposobem według wynalazku można takie substancje łatwo wydzielić. Technicznie ważną jest rzeczą, że sposobem według wynalazku można uzyskać krystalizację większej części cukru. Oczyszczanie cukru zgodnie z wynalazkiem odbywa się w sposób prosty. Ciecz przepuszcza się przez grube warstwy wymienniczy jonów. Substancje te winny mieć postać ziarnistą. Można również traktować roztwór substancją sproszkowaną i następnie sączyć ciecz przez filtry. Ten sposób jest kosztowniejszy. Przy zastosowaniu wymienniczy w postaci ziaren należy stosować taki porządek postępowania, aby wymiennicze, które były najbardziej naładowane jonami cieczy, stykały się zawsze ze świeżą cieczą, o największym stężeniu jonów usuwanych.

Najlepiej jest przepuszczać oczyszczaną ciecz najpierw przez kationit, a następnie przez anio-

nit. Z chwilą, gdy większa ilość substancji, która winna być wydzielona, przedostaje się przez jeden z wymienniczy, należy ten wymienniczy natychmiast wyłączyć. Można stosować więcej niż jeden wymienniczy. Wówczas należy uważać, aby ciecz przepływała najpierw przez kationit, potem przez anionit, następnie znowu przez kationit itd. Wymienniczy, przez który była sączona ciecz świeża, należy poddać regeneracji za pomocą traktowania go odpowiednim roztworem. Po regeneracji wymienniczy umieszcza się na końcu układu.

W niektórych przypadkach można stosować mieszaninę kationitu i anionitu, o ile mieszanina ta da się regenerować za pomocą substancji regenerujących oba wymiennicze lub jeden bez ujemnego wpływu na zdolność pracy wymiennicza drugiego. W tym przypadku stosuje się do regenerowania kwas siarkowy.

Chemikalia używane do regeneracji, przede wszystkim kwas siarkowy, kwas solny, soda, soda żrąca, wapno i chlorek sodu, są tanie. Stosuje się je jednak w dużej ilości, wobec czego należy je stosować zawsze kilkakrotnie. W cukrowniach są często do dyspozycji wody reagujące silnie alkalicznie. Wody te są tanią cieczą regenerującą, zwłaszcza anionit. Kationit regeneruje się kwasem.

Znaczną zaletą sposobu postępowania według wynalazku jest to, że ciecz można sączyć w niskich temperaturach, dzięki czemu nie ma żadnych strat wskutek rozkładu cukru i białek, a prócz tego zostają usunięte koloidy, które dotychczas przy zastosowaniu metod znanych można było usunąć tylko przez ogrzewanie i przy pomocy chemikaliów. Przy przeprowadzaniu roztworów cukru przez wymiennicze jonów przesącze o różnym stopniu czystości zbiera się osobno.

Przykład I. Rozcieńcza się melasę buraczaną o zawartości cukru 51%, wody 18% i popiołu 9,8%, za pomocą cieczy, zawierającej cukier, aż uzyska się melasę o stężeniu 65° Brix, przy czym pH roztworu wynosi 7,9. Uzyskaną w ten sposób ciecz ogrzewa się do temperatury 80°C razem z 5% aktywnego materiału wytworzonego z trocin drzewnych działaniem kwasu siarkowego, po czym sączy się ciecz, przy czym pH spada do 6,3, a stężenie opada do 60° Brix. Następnie ciecz tę sączy się kolejno przez kationit, otrzymany przez działanie gazowym bezwodnikiem kwasu siarkowego na węgiel w temperaturze około 100°C oraz przez anionit z żywicy syntetycznej, otrzymanej za pomocą reakcji formaldehydu z *m*-fenylenodwuaminą.

Kationit posiada wielkość ziaren od 0,25 do 1 mm i umieszczony jest w zbiorniku żelaznym

wyłożonym ebonitem. Zbiornik ten o pojemności 6000 litrów mieści w sobie 2900 kg substancji. Anionit posiada taką samą wielkość ziaren i jest również umieszczony w żelaznym zbiorniku, wyłożonym ebonitem, o pojemności 7500 litrów zawierającym 2500 kg substancji. Substancje układają się na warstwach piasku. Oba zbiorniki napełnia się wodą aż do górnej powierzchni masy. Za pomocą rury przelewowej utrzymuje się wodę na odpowiednim poziomie. Kationit przemycza się 2500 litrami wodnego roztworu zawierającego 320 kg kwasu solnego, a anionit — 3750 litrami roztworu zawierającego 350 kg sody żrącej, po czym kationit przemycza się 4000 litrami wody a anionit 8000 litrami wody. Następnie oczyszcza się melasę przeprowadzając przez kationit 4000 litrów rozcieńczonej melasy. Kationit w dalszym ciągu przemycza się 3000 litrami wody, cieczą regenerującą i wodą.

Wypływająca na początku z wymiennicza ciecz jest czystą wodą. Gdy stężenie cukru osiągnie 3° Brix zbiera się osobno frakcje: 1000 litrów cieczy o stężeniu średnim 10,2° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 25,1° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 40,4° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 39,2° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 35° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 29,2° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 22,2° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 14,1° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 7,3° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 4,0° Brix.

Zebrane frakcje przeprowadza się przez anionit, po czym przemycza się go kolejno 3000 litrami wody, cieczą regenerującą a wreszcie wodą usuwającą resztę zanieczyszczeń. Ciecz wypływająca początkowo z anionitu jest czystą wodą. Gdy przesącz osiągnie stężenie 3° Brix zbiera się osobno frakcje po 1000 litrów.

1000 litrów cieczy o stężeniu średnim 10,4° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 18,9° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 25,4° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 28,3° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 27,4° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 25,6° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 20,0° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 13,4° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 7,6° Brix, 1000 litrów cieczy o stężeniu 4° Brix.

pH cieczy przepuszczonej przez kationit zmniejsza się znacznie, bo do mniej więcej 2,8, a pH cieczy przepuszczonej przez anionit osiąga około 7. Jedynie roztwór cukru, wypływający przy końcu wykazuje znowu małą wartość pH.

Z pomiędzy substancji stałych obecnych w roztworze mniej więcej 87% przepływa przez kationit i mniej więcej 72% przez anionit. Ostatni

przesącz pod względem koloru, czystości i zdolności do krystalizacji nie jest gorszy niż oczyszczony w znany sposób sok cukrowy. Odbarwienie następuje przeważnie w anionicie. Pozostaje w przesączu jednak około 15% substancji barwiącej. Kationit usuwa jedynie 10% barwników. Pierwsza frakcja o bardzo nieznacznym stężeniu ciał stałych może być używana do rozcieńczania melasy i w ten sposób wraca do obiegu. W cieczy regenerującej kationit gromadzi się cała zawartość potasu, jak również i betainy, w cieczy zaś regenerującej anionit gromadzą się wszystkie kwasy organiczne, między innymi wartościowy kwas glutaminowy. Z cieczy tych można otrzymać wymienione produkty. ●

Przykład II. Kationity i anionity miesza się lub rozmieszcza warstwami jedne na drugich w zbiorniku o pojemności 13000 litrów. Przez ten zbiornik przepuszcza się tą samą ilość rozcieńczonej zgodnie z przykładem I melasy. Regeneracja odbywa się za pomocą 600 kg kwasu siarkowego. Zastosowanie tego kwasu upraszcza pracę, aczkolwiek materiały niecukrowe, zwłaszcza barwniki są usuwane w mniejszym stopniu. W końcu ciecz jest silnie kwaśna wskutek obecności kwasu siarkowego, który należy strącić za pomocą związków barowych, a potem odsączyć. Jeżeli stosuje się kationit odporny na alkalia, można przeprowadzić regenerację za pomocą ługu lub roztworu sody.

Przykład III. Przez układ, zastosowany w przykładzie I, przeprowadza się nieograny sok buraczany lub też sok z trzciny cukrowej. Regeneracja odbywa się w ten sam sposób. Z cieczy regenerujących można uzyskać substancje pektynowe i inne. Pożądaną jest rzeczą sterylizować filtry od czasu do czasu, np. za pomocą przepuszczania pary lub wygotowywania ich w gorącej wodzie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania cieczy zawierających cukier, znamienny tym, że ciecze te przepuszcza się przez nierozpuszczalny w nich ziarnisty kationit i anionit.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że najpierw przepuszcza się ciecz przez kationit, a następnie przez anionit.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako kationit stosuje się materiał podlegający zwęglaniu pod działaniem silnie odwadniających substancji.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że jako kationit stosuje się produkt uzyskany przez działanie SO_3 w sposób znany na antracyt w temperaturze pomiędzy 50° a 250°C.
5. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym,

że jako kationit stosuje się znaną sztuczną żywicę, otrzymaną przez kondensację aldehydów z jedno- lub wielowodorotlenowymi fenolami.

6. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako anionit stosuje się żywicę syntetyczną otrzymaną przez reakcję formaldehydu z metafenylenodwuaminą.

7. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako anionit stosuje się nierozpuszczalną zasadę Schiffa.

N. V. Octrooien Maatschappij
„Activit“

Zastępca: inż. Wacław Suchowiak
rzecznik patentowy

