



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

214 913 B

(51) Int. Cl.⁶

C 13 D 1/00

(21) A bejelentés ügyszám: P 95 02070
(22) A bejelentés napja: 1994. 01. 05.
(30) Elsőbbségi adatok:
93/00243.4 1993. 01. 06. GB
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/GB 94/00011
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 94/16110

(40) A közzététel napja: 1996. 03. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1998. 07. 28.

(72) Feltalálók:

Bowler, Garry Ian, Norwich, Norfolk (GB)
Malone, Joseph William Gerard, Liverpool,
Merseyside (GB)
Simms, Robert Ashley, Warrington, Cheshire
(GB)

(73) Szabadalmasok:

British Sugar Plc., London (GB)
Solvay Interlox Ltd., Warrington, Cheshire (GB)

(74) Képviseelő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

Eljárás cukrok vizes oldatainak fertőtlenítésére

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás cukrok vizes oldatainak a fertőtlenítésére, amely oldatok élelmiszerek feldolgozása folyamán keletkeznek, és jelentős mennyiségű baktérium-tápanyagot tartalmaznak, mely eljárás során a pépből kinyomott víz-recirkulátumba hatásos mennyi-

ségben olyan peracetsav (PAA)-oldatot vezetnek be, amelyben a H₂O₂:PAA molarány legalább 12:1, és a diffuzőrök központi részébe hatásos mennyiségben olyan peracetsav-oldatot vezetnek be, amelyben a H₂O₂:PAA molarány kisebb mint 10:1.

A találmány tárgya fertőtlenítés, még közelebbről élelmiszer-feldolgozó műveletek folyamán keletkező vizes cukoroldatok, amelyek jelentős koncentrációban baktérium-tápanyagot tartalmaznak, fertőtlenítése.

Az ipari élelmiszer-feldolgozás folyamán számos iparágban keletkeznek vizes oldatok, mint például cukrok vagy ehhez hasonló anyagok vizes oldatai, amelyek baktériumok, mint például laktobacilusok és termofil bacilusok tápanyagként szolgáló anyagok vizes oldatai. Például a cukorrépából történő cukor előállítása folyamán a felszeletelt, szilárd répaszeletet hosszú időn át emelt hőmérsékleten, vizes oldattal érintkeztetik abból a célból, hogy a cukrot az oldatba extrahálják. A baktériumok a cukorrépa felületéről elkerülhetetlenül bekerülnek a folyamatba. Így az érintkeztetési periódus kitűnő alkalom a baktériumok szaporodására; kevésbé magas hőmérsékleten a laktobacilusok tudnak szaporodni, míg ennél magasabb hőmérsékleten a termofil bacilusok, és ily módon *in situ* tejsav és/vagy egyéb kellemetlen, sok esetben toxikus szennyeződés képződik. A cukoroldatokat ezt követően tisztítják, majd a cukrot kikristályosítják. A cukoriparban a fent vázolt problémák elkerülésére jelenleg biocidokat adagolnak be a baktériumok elpusztítására. Ezek a biocidok ditio-karbamátokat és formaldehidet tartalmaznak. Bár ezek az anyagok hatáson alkalmasak, kérdéses, hogy alkalmazásuk az élelmiszer-feldolgozó iparban engedélyezhető-e. További probléma, hogy a formaldehid a cukor elszíneződését okozhatja, és ily módon annak értékét csökkenti és/vagy a cukor kimosásához szükséges mosófolyadék mennyisége megnövekszik, amivel a feldolgozási idő növekedése is együtt jár, valamint a cukorvesztés is növekszik. Fentiek miatt szükség van egy alternatív fertőtlenítőrendszer alkalmazására.

A cukorrépából történő répacukor előállítási folyamatában az egyik hely, ahová különösen szükséges a biocidok bevezetése, a diffuzőrök, ahol az összedarabolt és mosott cukorrépát a répacukor extrahálására extrahálófolyadékokkal érintkeztetik. Ezen a ponton beadagolt biocidot a következőkben „D-oldat”-nak nevezzük. Egy másik terület, ahol szintén kívánatos a biocidnak az adagolása, a kinyomott, pépvíz-visszacsirkuláltató rendszer, amelyben a réparól extrahált folyadékra elválasztják a répától, és a diffuzőrökbe visszacsirkuláltatják. Az ezen a ponton adagolt biocidokat a következőkben „PWC-oldat”-nak nevezzük.

A fertőtlenítés céljára javasolt vegyületek egy csoportja a peroxikarbonsavak, beleértve a perecetsavat. Rolf Nystrand: „Disinfectants in Beet Sugar Extraction”, in Zuckerind., 110, 8. szám, 693–698. oldal (1985) irodalmi helyen megemlíti, illetve javasolja ezen vegyületek fertőtlenítőszerként történő alkalmazását a cukorgyártásban. A Nystrand által javasolt kezelőrendszer egy egyszerű perecetsav-oldat, amelyben a hidrogén-peroxid molaránya a perecetsavra vonatkoztatva nagy. A területen végzett kutatómunkánk folyamán úgy találtuk, hogy két különböző perecetsav-oldat, amelyeket a folyamatban különböző helyeken adagolunk be, a baktériumpopulációk jó, gazdaságos és hatásos kontrollját adja.

Fentiek alapján a találmány tárgya eljárás cukrok vizes oldatainak a fertőtlenítésére, amely oldatok élelmiszerek feldolgozása folyamán keletkeznek, és jelentős mennyiségű baktérium-tápanyagot tartalmaznak, mely eljárás során a pépből kinyomott víz-recirkulátumba hatásos mennyiségben olyan perecetsav-oldatot vezetünk be, amely oldat a perecetsavra vonatkoztatva jelentős mólfeleslegben hidrogén-peroxidot tartalmaz, és a diffuzőrök központi részébe hatásos mennyiségben olyan perecetsav-oldatot vezetünk be, amely oldat a perecetsavra vonatkoztatva nem tartalmaz jelentős mólfeleslegben hidrogén-peroxidot. Még közelebbről, a pépből kinyomott víz-recirkulátumba hatásos mennyiségben olyan perecetsav (PAA)-oldatot vezetünk be, amelyben a H_2O_2 :PAA molarány legalább 12:1, és a diffuzőrök központi részébe hatásos mennyiségben olyan perecetsav-oldatot vezetünk be, amelyben a H_2O_2 :PAA molarány kisebb mint 10:1.

A találmány szerinti eljárást a legegyszerűbben oly módon kivitelezhetjük, hogy a készítményeket az eljárásban alkalmazott folyadékokba a kívánt eljárási lépésekben és mennyiségekben, megfelelő időközökben beadagoljuk.

A PWC-oldatban, ahol a hidrogén-peroxid jelentős moláris feleslegben van a perecetsavhoz képest, az összetétel pontos megválasztása a felhasználótól függ. Kívánatos, hogy a H_2O_2 :PAA molarány legalább 12:1 legyen, gyakorlatilag ez a molarány nem lehet nagyobb, mint 120:1. Néhány előnyös megvalósítási módnál a molarányt (18:1)–(54:1) tartományban választjuk meg. Bár elméletileg a perecetsav koncentrációja széles koncentráció-intervallumban változhat, gyakorlatilag a koncentrációt úgy választjuk meg, hogy legalább 0,5 tömeg% legyen, abból a célból, hogy a perecetsav-készítmény összes térfogatát a szállítás és/vagy tárolás miatt minimalizáljuk. Általában a perecetsav koncentrációja legfeljebb 5 tömeg%, de kényelmi és könnyű előállítási okokból ez a koncentráció általában 2–3 tömeg% közötti. Az ilyen készítményekben a hidrogén-peroxid koncentrációját általában előnyösen 15–50 tömeg% közötti tartományban választjuk meg.

A találmány szerinti alkalmazáshoz a PWC-oldatok elkészítését oly módon végezhetjük, hogy egy koncentrált hidrogén-peroxid-oldatot, ami általában 30–65 tömeg% hidrogén-peroxidot tartalmaz, és különösen olyan oldatot, ami névlegesen 35 tömeg% hidrogén-peroxidot tartalmaz, kis mennyiségű ecetsavval vagy ecetsavanhidriddel reagáltatunk oly módon, hogy a peroxid és ecetsav molaránya (10:1)–(30:1) tartományban legyen, majd ezután hagyjuk, hogy az elegy egyensúlyt érjen el. A reakcióelegybe kis mennyiségben egy hagyományos stabilizátort és/vagy egy erős savkatalizátort adunk, vagy a katalizátort és a stabilizátorokat együttesen adagolhatjuk be, mely adalékanyagok lehetnek kénsav és szerves foszfonsav, mint például etilénhidroxid-difoszfonsav, melyek mennyisége 1–1,5 tömeg%, és/vagy aromás hidroxid-savak, mint például dipikolinsav legfeljebb 0,5 tömeg%. A reakcióban alkalmazott hőmérséklet függ a kívánt termék előállításától.

sebességétől, valamint biztonsági előírásoktól, és általában legalább 10 °C.

A peracetsav koncentrációja a D-oldatban széles koncentráció-intervallumban változhat, de általában 0,5–40 tömeg% közötti, még inkább 4–20 tömeg%. A hidrogén-peroxid koncentrációja a D-oldatban általában 5–30 tömeg%, de minden esetben a hidrogén-peroxid és peracetsav molaránya a D-oldatban általában kisebb, mint 10:1, még inkább kisebb, mint 5:1. A technika állásában járatos szakemberek számára nyilvánvaló, hogy a kis hidrogén-peroxid:peracetsav molarány eléréséhez desztillált minőségű peracetsavat kell alkalmazni. A legelőnyösebb megvalósítási módban a peracetsav koncentrációja 10–15 tömeg% intervallumban van, míg a hidrogén-peroxid koncentrációja 15–25 tömeg% intervallumban van.

A D-oldatot a technika állásából ismert bármelyik előállítási módszer szerint előállíthatjuk, mely eljárások során általában az ecetsavat vagy az ecetsavanhidrid-oldatot hidrogén-peroxid-oldattal reagáltatjuk, adott esetben emelt hőmérsékleten egy erős savkatalizátor és bármilyen megfelelő stabilizálószer, mint például dipikolinsav és/vagy szerves foszfonsav, mint például etilén-hidroxi-difoszfonsav jelenlétében.

A kinyomottpépvíz-rendszerbe bevezetendő PWC-oldat előnyös mennyisége számos tényezőtől függ, mint például a szennyeződés mértékétől és gyakoriságától, a jelenlévő bacilustörzstől és az élelmiszer-feldolgozó folyamat körülményeitől. Általában előnyös egy kísérlet-sorozatot végezni az alkalmazandó megfelelő minimális mennyiség meghatározására. A PWC-oldatot általában a feldolgozófolyadékokba vagy ehhez hasonló oldatokba olyan mennyiségben kell bevezetni, hogy a peracetsav koncentrációja 100 ppm koncentrációt érjen el, és előnyösen legalább 5 ppm, és általában legfeljebb 50 ppm tartományban legyen, azaz előnyösen $(6,5 \times 10^{-5})$ – $(6,5 \times 10^{-4})$ mol/l tartományban. A diffuzórbé a D-oldatot olyan mennyiségben kell beadagolni, hogy a folyadékokban a peracetsav koncentrációja az 500 ppm-et elérje, és előnyösen legalább 25 ppm-től legfeljebb 350 ppm-ig terjedő tartományban legyen.

A találmány szerinti eljárást széles hőmérséklet-intervallumban kivitelezhetjük, környezeti hőmérséklet-től – ami akár 5 °C is lehet – egészen körülbelül 90 °C hőmérsékletig. Ennek megfelelően a találmány szerinti eljárást jól beilleszthetjük a hagyományos, cukorrépából cukrot extraháló eljárásokba. Az ilyen eljárásokban a cukorrépát mossák, szeletelik és extraháló gőzzel/vízzel érintkeztetik. Az összes eljárásváltozatban a cukor jelentős részét szabályozott hőmérséklet- és pH-körülmények mellett egy folyamatosan működő diffuzórbé extrahálják oly módon, hogy általában a macerált répát ellenáramban az extrahálóoldaton átvezetik. Az ilyen eljárásokban a hagyományos hőmérséklet-gradiens körülbelül 40–50 °C-tól körülbelül 75–80 °C-ig terjed. Bizonyos esetekben egy előforrázót is alkalmaznak a kezdeti érintkeztetésre, amelyben a működési hőmérséklet általában 40 °C körüli. Az extrahálóoldatokat általában visszacirkuláltatjuk leg-

alább bizonyos mértékben, a diffuzórbé a lépések között. A diffuzórbé az extrahálóoldat összes retenciós ideje általában néhány óra, amely alatt azok a baktériumok, amelyek a kezdeti érintkeztetést a peracetsavval túléltek, szaporodni tudnak maradék biocid vagy biosztát hiányában.

A PWC-oldatokat a diffuzór-oldatok, amelyek a sajtolókból származó visszacirkuláltatott oldatokból állnak, egy részébe adagoljuk, legelőnyösebben azután, hogy ezt az oldatot szűrtük, a finomrészes anyagok eltávolítására.

A D-oldatokat a diffuzőrök központi részébe vezetjük. Gyakorlatilag ez a rész a diffuzőr hosszának megközelítőleg $\frac{1}{3}$ -ánál van, azaz az oldatkimenetet számítva a D-oldatot azon a helyen adagoljuk be, ami a diffuzőr hosszának nem kevesebb, mint $\frac{1}{3}$ -a és nem több, mint $\frac{2}{3}$ -a között helyezkedik el. Előnyösen a beadagolási helyet úgy helyezük el, hogy a peracetsavnak a hatásos élettartama ne legyen kevesebb, mint az az idő, amely alatt az oldat a beadagolási helytől a kifolyási helyig eljut. A peracetsav hatásos élettartamának azt az időt tekintjük, ami alatt a koncentrációja olyan értékre csökken, amely már biocidálisan alapvetően inaktívnak tekinthető.

Szükséges esetben egy peracetsav-készítményt adagolhatunk az előforrázóban lévő vizes péphez is, de a legtöbb esetben erre nincs szükség.

A találmány szerinti eljárással lehetővé válik, hogy mind a laktobacilusok, mind a termofil bacilusok szaporodását meggátoljuk – amely bacilusok a cukorextrahálási eljárás különböző lépcsőiben szaporodnak –, ugyanazon fertőtlenítőszer (azaz peracetsav-tartalmú fertőtlenítőszer) alkalmazásával. Ezért a találmány szerinti eljárásban kisebb számú különböző kezelőszerre van szükség.

A találmány szerinti eljárás további előnye, hogy a mosólépés előtt már fehérebb cukrot eredményez, összehasonlítva az egyéb fertőtlenítőeljárásokkal, és így módon a kívánt fehérségű cukor előállításához kevesebb mosásra van szükség. A megfelelő fehérség elérésére kívánatos, hogy a peracetsav koncentrációja a kinyomottpépvíz-cirkulátumban legalább 5 ppm, és a diffuzórbé legalább 25 ppm legyen.

A fentiekben általánosságban ismertetett találmány szerinti eljárás előnyös megvalósítási módjait a következő példákban mutatjuk be.

1. példa

A vizsgálatot cukorrépa-feldolgozó folyamatban kivitelezjük.

3 tömeg% peracetsavat és 30 tömeg% hidrogén-peroxidot tartalmazó peracetsav-oldatot folyamatosan a kinyomottpépvíz-cirkulátumba adagolunk azután, hogy előzőleg az oldatot leszűrtük a részecskés anyag eltávolítására. A peracetsavat 11 ppm koncentrációban alkalmazzuk. Egy második peracetsav-oldatot, ami kereskedelmi forgalomban PROXITANE márkanéven a Solvay Interlox Ltd. gyártócégtől beszerezhető, és ami 12 tömeg% peracetsavat és 20 tömeg% hidrogén-peroxidot tartalmaz, egy adagban 210 ppm peracetsav-

koncentrációban a diffúzorokba adagolunk, és ezután a perecetsav koncentrációját 130 ppm értéken tartjuk, minden 3. órában 10 perces adagolással. A második perecetsav-oldatot az összesen 34 rekeszt tartalmazó diffúzor 17-ik rekeszébe adagoljuk be.

A kinyomottpépvíz-cirkulátumba történő adagolás eredményeképpen a cirkulátumban a mikrobiális szennyeződés átlagosan 3 nagyságrenddel csökken. A diffúzorból távozó nyerscukorban a tejsav koncentrációja 100 ppm alá csökkent.

2. példa

Az 1. példában ismertetett eljárást követtük, azzal az eltéréssel, hogy a perecetsav-oldatot a kinyomottvíz-cirkulátumba 1 órás beadagolás és 1 órás elvétel alapon adagoltunk.

Mindkét kezelési kísérletben úgy találtuk, hogy az eljárási oldatokban a baktériumok számát hatásosan kontrollálni tudtuk, és a kezelés következtében a répacukor tejsavvá történő konverziója elfogadható alacsony szinten maradt, és a termék elszíneződése is elfogadható értéken maradt.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás cukrok vizes oldatainak fertőtlenítésére, amely oldatok élelmiszerek feldolgozása folyamán keletkeznek és baktérium-tápanyagot tartalmaznak, *azzal jellemezve*, hogy a pépből kinyomott víz-recirkulátumba hatásos mennyiségben olyan perecetsav (PAA)-oldatot vezetünk be, amelyben a H_2O_2 :PAA mólarány legalább 12:1 és a diffúzorok központi részébe hatásos

mennyiségben olyan perecetsav-oldatot vezetünk be, amelyben a H_2O_2 :PAA mólarány kisebb, mint 10:1.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a pépből kinyomott víz-cirkulátumba olyan perecetsav-oldatot vezetünk be, amelyben a H_2O_2 :PAA mólarány (12:1)–(120:1), előnyösen (18:1)–(54:1).

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a pépből kinyomott víz-cirkulátumába olyan perecetsav-oldatot vezetünk be, amelyben a H_2O_2 koncentrációja 15–50 tömeg% és a diffúzorbe olyan perecetsav-oldatot vezetünk be, amelyben a H_2O_2 koncentrációja 5–30 tömeg%.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a diffúzorbe olyan perecetsav-oldatot vezetünk be, amelyben a H_2O_2 :PAA mólarány előnyösen kisebb, mint 5:1.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kinyomott pépvíz-cirkulátumba olyan perecetsav-oldatot vezetünk be, amelyben a perecetsav koncentrációja 0,5–5 tömeg%, előnyösen 2–3 tömeg%.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a diffúzorbe olyan perecetsav-oldatot vezetünk be, amelyben a perecetsav koncentrációja 0,5–40 tömeg%, előnyösen 4–20 tömeg%.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kinyomott pépvíz-cirkulátumba a persavat legfeljebb 100 ppm, előnyösen 5–50 ppm koncentrációban vezetjük be.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a diffúzorbe a persavat legfeljebb 500 ppm, előnyösen 25–350 ppm koncentrációban vezetjük be.

Folyamatábra

