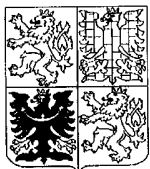


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22.02.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **20.02.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/1008371**

(33) Země priority: **NL**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.10.2001**
(Věstník č. 10/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/NL99/00093**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/42410**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 3025

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 02 F 5/10

(71) Přihlašovatel:
COOPERATIE COSUN U. A., Roosendaal, NL;

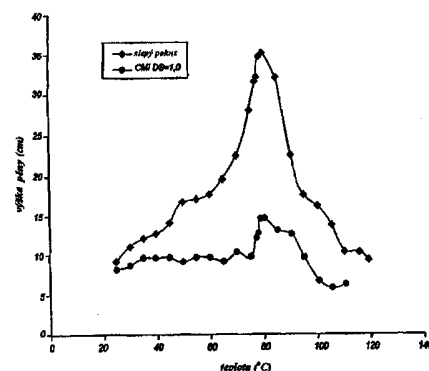
(72) Původce:
Berends Robert, Oudenbosch, NL;
Kuzee Hendrika Cornelia, Oost Souburg, NL;

(74) Zástupce:
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Způsob předcházení a/nebo řízení vylučování
šupin a/nebo řízení pěnivosti při odpařování
cukerných toků**

(57) Anotace:

Vylučování vápenatých solí, včetně uhličitanu vápenatého a šťavelanu vápenatého a tvorbu pěny při odpařování cukerných toků lze omezit, nebo je možno jim předejít přidávkou 0,1 až 200 ppm karboxyalkylfruktanu k cukernému roztoku. Tento karboxyalkylfruktan obsahuje 0,5 až 3 karboxylové skupiny na jednotku monosacharidu, z nichž 0,4 až 2,5 jsou ve formě karboxyalkylových skupin. Karboxyalkylové skupiny jsou především skupiny karboxymethylové. Ostatní karboxylové skupiny jsou vytvořeny oxidací. Karboxymethylfruktan dává srovnatelné výsledky s polyakryláty, které jsou méně žádoucí z hlediska zdraví a životního prostředí.



Způsob předcházení a/nebo řízení vylučování šupin a/nebo řízení pěnivosti při odpařování cukerných toků

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu řízení vylučování solí, zejména vápenatých, během odpařování cukerných toků.

Dosavadní stav techniky

Při výrobě cukru dochází během odpařování k vylučování vápenatých solí ("scale" - šupin). Tyto šupiny se skládají z proměnlivé směsi uhličitanu vápenatého, šťavelanu vápenatého, fosforečnanu vápenatého, silikátů a organických látek, a tento jev se vyskytuje při výrobě cukru jak z řepy, tak z cukrové třtiny. Důsledkem vylučování těchto šupin je zhoršování tepelné výměny a tím snížení účinnosti odpařování. V minulosti se proto vápenaté usazeniny odstraňovaly na konci cukrové kampaně mechanickým čištěním, nebo kyselými či alkalickými čistícími prostředky. Takové postupy byly pracovní velmi náročné a způsobovaly korozi zařízení.

Aby se předešlo vylučování vápenatých šupin při zahušťování cukerných toků, byly navrhovány různé prostředky, zejména polykarboxylové kyseliny, polyfosfonové kyseliny a jejich směsi. Navrhovány byly například: směs polyakrylové kyseliny a hexametafosforečnanu sodného (US 3 483 033), parciálně hydrolyzovaný polyakrylamid (US 4 072 607), polymaleinová kyselina (US 4 452 703), nitrilotrismethylfosfonová kyselina (NL 89165) a směs kopolymerů, odvozených od kyseliny akrylové, a pod. (EP 11 743). Polyakryláty jsou v praxi často používány k prevenci vylučování vápenatých solí během odpařovacího procesu. Polyakryláty a jiné navrhované inhibitory vylučování šupin mají však nevýhodu v tom, že jejich roztoky mají relativně vysokou viskozitu a tím se špatně mísí s cukerným roztokem. Zředěním cukerného roztoku by se sice mísitelnost zlepšila, ale kromě jiných nežádoucích vlivů, by se zvýšila spotřeba energie. Kromě toho, je polyakrylát syntetický polymer a kyselina akrylová, jako jeho monomer v roztoku nevyhnutelně přítomná, je do jisté míry toxická. V souvislosti s tím, na výběr polyakrylátů, které mohou být pro tuto aplikaci použity, jsou velmi přísné požadavky. Podle FDA,

maximální povolená koncentrace polyakrylátu v surové šťávě, je 3,6 ppm. Mimo to, jsou-li polyakryláty nebo podobné látky použity, je zapotřebí odpěňovací prostředek k regulaci pěnivosti, která je důsledkem přítomnosti proteinů, betainu a saponinů v cukerném roztoku.

Do této doby nebyly publikovány žádné vážné alternativy k polyakrylátům, jako inhibitorům tvorby šupin v procesu výroby cukru. Prostředkem, zabraňujícím tvorbě šupin, který je odvozen od glycerínu, se ukázal být v provozních odpařovacích neúčinný (Majalah Penilitian Gula 32 (1996) 28-34).

Podstata vynálezu

Nyní jsme zjistili, že karboxymethylinulin (CMI) a jiné karboxyalkylfruktany jsou alternativními sloučeninami k polyakrylátům. Dobře působí při odpařování cukerných toků jako regulátory vylučování vápenatých solí a jiných šupin, např. hořečnatých solí, silikátů a organických látek. Inhibiční účinek CMI je srovnatelný s polyakryláty, nebo je ještě lepší, navíc je CMI biodegradabilní a netoxický. Dále se CMI může rozpouštět v cukerném roztoku v jakémkoli požadovaném poměru bez nutnosti jeho ředění, a neovlivňuje krystalizaci sacharózy. Též jsme zjistili, že při použití CMI jako inhibičního prostředku proti vytváření šupin, se může použít méně odpěňovacího prostředku, případně žádný, aby se potlačilo nežádoucí pění, k němuž jinak při odpařování dochází. Další výhodou je to, že na rozdíl od polyakrylátů, neruší CMI, který pronikl do melasy, doprovázející separaci cukru, její fermentační proces (např. pro výrobu alkoholu nebo kyseliny citronové). Pakliže CMI pronikne se zbytkovým roztokem do melasových výpalků, nijak nebrání jejich použití, např. jako potrava pro dobytek.

Prekvapující je, že karboxymethylinulin je účinným prostředkem proti výskytu šupin při výrobě cukru, neboť je známo, že oligosacharidy, jako např. rafinóza, mají nepříznivý účinek na krystalizaci sacharózy (Vaccari et al., Sugar Technol.Reviews 13 (1986), 133-178).

V tomto kontextu jsou fruktany chápány jako oligosacharidy a polysacharidy, mající většinu anhydrofruktózových jednotek. Fruktany mají polydisperzní distribuci délky řetězce a mohou být přímé nebo větvené. Fruktan obsahuje hlavně β -2,6 vazby, jako u levanu. Přednostně obsahují fruktany hlavně β -2,1 vazby, jako u inulinu.

V této souvislosti je karboxymethylfruktan nebo karboxymethylinulin (CMI) chápán jako derivát inulinu nebo jiného fruktanu, který obsahuje 0,5 až 3 karboxylové skupiny na

anhydrofruktózovou jednotku. Nejméně 0,4 těchto karboxylových skupin jsou ve formě karboxymethylových skupin, získaných substitucí hydroxylových skupin ve fruktanu. Takový derivát obsahuje především nejméně 0,8 karboxylových skupin na anhydrofruktózovou jednotku, kde 0,7 až 2,5 z těchto karboxylových skupin je ve formě karboxymethylových skupin. Počet karboxymethylových skupin je s výhodou větší než počet skupin karboxylových. Ostatní karboxylové skupiny mohou být přítomny ve formě karboxylových skupin, získaných oxidací hydroxymethylových a/nebo hydroxymethylenových skupin. Místo skupin karboxymethylových mohou být přítomny i jiné karboxyalkylové skupiny, jako jsou karboxyethylové, dikarboxymethylové nebo karboxyethoxykarbonylové.

Karboxymethylinulin, s obsahem DS 0,15 až 2,5 je uváděn ve WO 95/15984 a v Karboxymethylinulin, s obsahem DS 0,15 až 2,5 je uváděn ve WO 95/15984 a v článku Verraesta et al. v JAOCS, 73 (1996), str. 55 až 62. Připravuje se reakcí koncentrovaného roztoku inulinu s chloracetátem sodným při zvýšené teplotě. Karboxymethylinulin je uváděn ve WO 96/34017. Oxidace inulinu se popisuje např. ve WO 91/17189 a ve WO 95/12619 (oxidace C3 až C4) a ve WO 95/07303 (oxidace C6). V případě smíšených karboxylových derivátů, se může inulin nejprve karboxymethylovat a pak oxidovat, nebo (s výhodou) nejprve oxidovat a pak karboxymethylovat.

Karboxyalkylfruktan má průměrnou délku řetězce (= polymerační stupeň, DP) nejméně 3, stoupající až asi na 1 000. S výhodou je průměrná délka řetězce 6 až 60 monosacharidových jednotek. Fruktan se může volitelně předtím podrobit redukci, za účelem odstranění redukujících skupin.

Modifikované deriváty fruktanu, které mohou být konvertovány na karboxyalkylfruktany, podle vynálezu, jsou např. fruktany o délce řetězce, který byl enzymaticky zvětšen a produkty hydrolýzy fruktanu, což jsou deriváty fruktanu se zkráceným řetězcem, a frakcionované produkty s modifikovanou délkou řetězce. Frakcionace fruktanů, jako je inulin, může být ovlivněna např. nízkoteplnou krystalizací (viz WO 94/01849), sloupcovou chromatografií (viz WO 94/12541), membránovou filtrací (viz EP-A 440 074 a EP-A 627 490) nebo selektivním srážením alkoholem. Zmíněná hydrolýza, poskytující kratší fruktany může být ovlivňována např. enzymaticky (endo-inulináza), chemicky (vodou a kyselinou) nebo heterogenní katalýzou (kyselý sloupec). Při metodě dle vynálezu mohou být též použity hydroxyalkylované a/nebo síťované fruktany, s následující karboxyalkylací a volitelně, oxidací.

Karboxymethylfruktan může být použit ve formě čišťené látky, avšak lze jej použít i v jakosti průmyslové, získané přímo karboxymethylací. Zjistili jsme, že některé nečistoty, jako kyseliny glykolová a diglykolová, nemají nepříznivý účinek na působení CMI. Je možno jej použít jako volnou kyselinu, ale také jako sůl sodnou draselnou nebo amonnou. Koncentrace karboxyalkylfruktanu, zejména CMI, v cukerném roztoku je obecně mezi 0,1 a 200 ppm (hmotn.) a zejména mezi 2 a 50 ppm. Je též možné použít směsí karboxyalkylfruktanu a jiných inhibitorů výskytu šupin, jako jsou polyakryláty nebo polyfosfonáty, s výhodou v poměru nejméně 1 díl karboxyalkylfruktanu na 1 díl jiného činidla.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Inhibiční účinek vylučování šupin CMI byl stanoven pro uhličitan vápenatý. Ve shodě s dále uvedeným postupem bylo do nasyceného roztoku uhličitanu vápenatého přidáno 1 mg/l nebo 5 mg/l inhibitoru. Roztok uhličitanu vápenatého byl připraven smícháním roztoků chloridu vápenatého uhličitanu sodného tak, že vzniklo maximálně 95 mg/l uhličitanu vápenatého. pH roztoku bylo nastaveno na 10,0 a poté byl roztok třepán při 75 °C. Po 20 hodinách byl zfiltrován přes filtr s bílou páskou a stanoven obsah vápníku. Účinek inhibitoru byl vypočítán na základě hodnoty obsahu vápníku, získané při zkoušce bez inhibitoru (0 % inhibice), a hodnoty obsahu vápníku při zkoušce, ve které nedošlo k žádnému vysrážení (100 % inhibice). Výsledky jsou shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1: Výsledky inhibice uhličitanu vápenatého

Výrobek	Inhibice (%)	
	Dávkování 1 mg/l	Dávkování 5 mg/l
CMI DS = 1,0	88	100
CMI DS = 2,0	27	100
Polyakrylát (mol.hmotn. 2.300)	60	100

Příklad 2

Inhibiční účinek výskytu šupin CMI byl stanoven pro šťavelan vápenatý. Ve shodě s dále uvedeným postupem bylo do nasyceného roztoku šťavelanu vápenatého přidáno 2 mg/l nebo 4 mg/l inhibitoru. Roztok byl připraven smícháním roztoků chloridu vápenatého a

kyseliny šťavelové tak, že vzniklo maximálně 28 mg/l šťavelanu vápenatého. pH roztoku bylo nastaveno na 10,0 a roztok byl poté třepán při 75 °C. Po 20 hodinách byl zfiltrován přes filtr s bílou páskou a stanoven obsah vápníku. Účinek inhibitoru byl vypočítán na základě hodnoty obsahu vápníku, získané při zkoušce bez inhibitoru (0 % inhibice) a hodnoty obsahu vápníku při zkoušce, ve které nedošlo k žádnému vysrážení (100 % inhibice). Výsledky jsou shrnuty v tabulce 2.

Tabulka 1: Výsledky inhibice šťavelanu vápenatého

Výrobek	Inhibice (%)	
	Dávkování 2 mg/l	Dávkování 4 mg/l
CMI DS = 1,0	84	72
CMI DS = 2,0	60	68
Polyakrylát (mol.hmotn. 2.300)	62	62

Příklad 3

V cukrové kampani v r. 1997 se testoval CMI o DS 1,0, průmyslové jakosti, proti komerčně dostupnému polyakrylátu (mol. hmotn. = 2.300) při odpařování, po dobu 8 dní. Odpařování probíhalo ve dvou stejných linkách paralelně zapojených, z nichž každá se skládala z 8 odpařováků (typu Robert a klesajícího filmu). Při tomto odpařování byla lehká (čeřená) šťáva zkoncentrována z 15 na 75 % sušiny. Průtočný objem v jedné výrobní lince byl 375 až 425 m³/h, což odpovídalo denní produkci cukru 2.700 tun. Teplota šťavy klesla během odpařování z 140 na 90 °C, jako následek poklesu tlaku. CMI byl měřen ve srovnatelných koncentracích (celkově 4 ppm aktivní látky) v prvním a třetím odpařovacím stupni (v každém 2 ppm aktivní látky). Získané výsledky, stanovené jako koncentrace uhličitanu vápenatého, proti proudu a po proudu odpařování, a jako teplotní odpor (W/m²K), ve srovnání s dosud používaným polyakrylátem. S překvapením bylo zjištěno, že při použití CMI, bylo možno snížit spotřebu odpařovacího prostředku (např. Structol®) z 2,5 na 0,5 l/h. Během kampaně nedošlo při odpařování k žádným závadám, pokud se týče výskytu šupin.

Příklad 4

Během celé cukrové kampaně v r. 1998, byl při odpařování cukerných toků testován CMI o DS 1,0 průmyslové jakosti, proti komerčně dostupnému polyakrylátu (mol. hmotn. = 2.300). Odpařování probíhalo ve dvou shodných, paralelně zapojených výrobních linkách,

z nichž každá se skládala ze 7 odpařováků (typu Robert a klesajícího filmu). Při tomto odpařování byla lehká (čeřená) šťáva zkoncentrována z 15 na 75 % sušiny. Průtočný objem v jedné výrobní lince byl 400 m³/h, což odpovídalo denní produkci cukru 2.700 tun. Teplota šťavy klesla během odpařování ze 140 na 90 °C, jako následek poklesu tlaku. Během celé kampaně byl CMI udržován ve srovnatelných koncentracích (celkově 4 ppm aktivní látky) v prvním a třetím odpařovacím stupni (v každém 2 ppm aktivní látky). Průměrný obsah vápníku v lehké šťávě byl 125 mg/kg sušiny. Obsah vápníku v těžké šťávě, s přidavkem CMI, byl 130 mg/kg a u komerčního produktu 131 mg/kg. Při vizuální kontrole nevykazoval odpařovák, do kterého byl přidán CMI, žádné šupiny vápna a nebylo zapotřebí čištění odpařováku.

Příklad 5

Byla stanovena odpěňovací aktivita CMI. Do 2 l čerstvé lehké (čeřené) šťavy bylo přidáno tolik CMI, průmyslové jakosti o DS=1,0, že aktivní obsah CMI byl 3,6 ppm. Roztok byl převeden do přístroje na zkoušení pěnivosti (výrobek fy. Labotel). V tomto přístroji byl roztok čerpán přes tepelný výměník, lehká (čeřená) šťáva se tak zahřála ve dvou fázích z pokojové teploty na 120 °C. V první fázi, z pokojové teploty na 80 °C, probíhal ohřev za atmosferických podmínek. Z teploty 80 °C na 120 °C pak v uzavřeném systému, tj. za vytvořeného zvýšeného tlaku. Kontinuálně byla měřena výška vytvořené pěny. Výsledky měření ukazuje graf na obrázku. Horní křivka znázorňuje slepý pokus, tj. se šťávou bez přidavku CMI, a spodní křivka představuje vlastní zkoušku, tj. se šťávou s 3,6 ppm CMI.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob předcházení a/nebo řízení vylučování šupin, a/nebo řízení pěnivosti při odpařování cukerných toků, vyznačující se tím, že používá polykarboxylovou sloučeninu, představovanou karboxyalkylfruktanem, s obsahem 0,5 až 3 karboxylových skupin na jednotku monosacharidu, nejméně 0,4 těchto karboxylových skupin je ve formě karboxyalkylových skupin, tyto karboxylové sloučeniny jsou součástí cukerného toku.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že karboxyalkylfruktan je dávkován v koncentraci 0,1 až 200, s výhodou 2 až 50 ppm.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že karboxyalkylfruktan obsahuje nejméně 0,8 karboxylové skupiny na jednotku monosacharidu.
4. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že karboxyalkylfruktan obsahuje 0,7 až 2,5 karboxymethylových skupin na jednotku monosacharidu.
5. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že karboxyalkylfruktan je karboxyalkylinulin, o průměrném polymeračním stupni 6 až 60.
6. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že šupiny jsou tvořeny vápenatými solemi.
7. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že je použit produkt, získaný přímo karboxyalkylací fruktanu.
8. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že je použit čištěný karboxyalkylfruktan.

