



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.12.74 (P. 176410)

Pierwszeństwo: 14.12.73 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 17.01.76

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1979

Int. Cl.² C13J 1/06

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Süddeutsche Zucker-Aktiengesellschaft,
Mannheim, (Republika Federalna Niemiec)

Sposób rozdzielania melasy na cukry i niecukry

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdzielania melasy na cukry i niecukry.

Roztwory melasy uzyskiwane są w zwykły sposób jako końcowy odciek przy otrzymywaniu cukru z buraków cukrowych i trzciny cukrowej (Ullmann 19, str. 233—244, wyd. 3, 1969). Roztwory melasy zawierają w swoim znanym składzie niecukry (Ullmann 19, str. 233, wyd. 3, 1969), które przeszkadzają w krystalizacji cukru z melasy i muszą zostać usunięte, jeśli chce się uzyskać z melasy krystaliczny cukier.

Jest znane, że niecukry mogą być wydzielane z mieszanin niecukrów z cukrami przy użyciu słabo usieciowanych kationitów w formie alkalicznej (D. Grose, Int. Sugar J. 73, 298—301, 330—334, 1971). Wadą tego sposobu jest wysycanie się wymiennicza jonowego np. zawartymi w melasie jonami wapnia i magnezu, powodujące pogarszanie się rozdziału. Aby uniknąć tego wpływu jonów wapnia i magnezu oczyszczany roztwór melasy poddaje się w tej metodzie wstępnemu zmiekczeniu.

Wiadomo również, że rozdzielanie roztworu melasy na cukry i niecukry może być prowadzone przy użyciu kationitów w formie wapniowej (Yushi Ito, Proc. Res. Soc. Japan Sugar Refineries Technol. 22, 1—12, 1970). W tym przypadku stwierdza się jednakże, zgodnie z opisanymi tam również wskaźnikami, charakteryzującymi rozdział, że uzyskiwany przy użyciu kationitów w formie wap-

2

niowej rozdział roztworów melasy jest gorszy niż rozdział uzyskiwany przy użyciu kationitów w formie potasowej lub sodowej.

5 Stwierdzono nieoczekiwanie, że stosując nową technikę eluowania, melasę można dobrze rozdzielać na cukry i niecukry metodą rozdzielczej chromatografii cieczowej przy użyciu kationitów w formie wapniowej w połączonych szeregowo kolumnach jonowymiennych.

10 Sposobem według wynalazku melasę eluuje się nie przez całą masę wymiennicza jonowego, lecz całkowitą objętość złoża kationitów w formie wapniowej rozdziela się na co najmniej 2 kolumny w stosunku 55—75%—obj. do 45—25%—obj. i następnie roztwór melasy wprowadza się do objętości 15 złoża, stanowiącej 55—75%—obj. całego złoża, po czym wymywa się je dekarbonizowaną wodą aż do momentu stwierdzenia zawartości cukrów w wycieku z tej objętości złoża. Dopiero wówczas eluat zawierający cukier przeprowadza się przez drugą część złoża karbonitu to jest przez objętość złoża, 20 stanowiącą 45—25%—obj. całego złoża, którą dołącza się do pierwszej części złoża, stanowiącej 55—75%—obj. całego złoża i dalej wymywa się eluat aż do stwierdzenia zawartości cukru w wycieku z tej drugiej objętości złoża. Następnie natychmiast objętość złoża, stanowiącą 45—25%—obj. 25 całego złoża oddziela się od objętości złoża, stanowiącej 55—75%—obj. całego złoża i wreszcie znowu eluuje się obie części złoża oddzielnie, 30

Przy użyciu dekarbonizowanej wody z objętości złoza, stanowiącej 55—75% obj. całego złoza wymywa się niecukry, a z objętości złoza, stanowiącej 45—25% obj. całego złoza wymywa się cukry.

W sposobie według wynalazku można stosować znane żelowate i/lub makroporowate żywice kationowymienne, zawierające grupy jonowymienne np. takie jak grupy sulfonowe lub karboksylowe. Żelowatymi kationitami są na przykład kopolimery monomerycznych związków mono- i poli-winylo-
10

Szczególnie zalecane są dwuwinylobenzen i trózwinylobenzen. Ilość użytego związku poliwinylowego może wahać się w szerokich granicach. Zazwyczaj zawartość tych związków wynosi 2—70% wagowych całkowitej ilości monomerów, przy czym w przypadku sposobu według wynalazku najkorzystniej jest stosować zawartość 3—20% wagowych dwuwinylobenzenu z grupami sulfonowymi w formie wapniowej.

Wsad kationitu następuje po przeprowadzeniu go w postać wapniową. Przeprowadzenie to dokonuje się w znany sposób, polegający na tym, że kationit nasycy się roztworem chlorku wapnia, którego pH nastawione zostało na wartość powyżej 9 przy użyciu tlenku wapnia, aż do uzyskania wysycenia wynoszącego 1—10% wagowych, najkorzystniej 4—6% wagowych. Zamiast roztworu chlorku wapnia można użyć zateżonej np. odparowanej do zawartości do 10—20% wagowych suchej substancji frakcji niecukrów, której kationami są głównie jony wapnia.

Zamiast roztworu chlorku wapnia można oprócz tego użyć frakcji zawierającej cukier, ponieważ kationami tej frakcji są głównie jony wapnia. Frakcja ta może być zastosowana bezpośrednio, tzn. przy zawartości suchej substancji, wynoszącej około 10% lub też po zateżeniu do zawartości suchej substancji 20—30%. Ten sposób postępowania, który równocześnie pozwala na zmiękczenie zawierającej cukier frakcji, zaleca się stosować przede wszystkim w tych przypadkach, w których dalsza przeróbka frakcji zawierających cukier ma nastąpić łącznie z przeróbką surowego soku dyfuzyjnego.

Rozdział w sposobie według wynalazku prowadzony jest w co najmniej dwóch połączonych szeregowo kolumnach jonowymiennych, na które rozdzielone jest całkowite złoże kationitu w stosunku 55—75% obj. do 45—25% obj., a najkorzystniej w stosunku 60—70% obj. do 40—30% obj.

Wydańność rozdziału, uzyskiwana w sposobie według wynalazku zależna jest od stężenia wprowadzanego roztworu melasy: korzystne jest stosowanie roztworów melasy, w których zawartość suchej substancji wynosi 40—65% wagowych, a najkorzystniej 45—55% wagowych.

Ilość wprowadzanego roztworu melasy zależna jest od czystości melasy, tzn. od procentowej zawartości cukru, liczonej na suchą substancję. Jeśli przerabia się melasę o czystości 60—70%, wówczas ilość wprowadzanego roztworu melasy szacuje się w ten sposób, aby na 1 litr żywicy jonowymiennej przypadało 17—19 g cukru, zawartego w melasie. Przy czystości poniżej 60% ilość wprowadza-

danego roztworu melasy określana jest w oparciu o zawartość niecukrów. W tym przypadku ilość wprowadzanego roztworu melasy szacuje się w ten sposób, aby na 1 litr żywicy jonowymiennej przypadało 10—14 g niecukrów.

Rozdzielanie melasy na cukry i niecukry przeprowadza się w temperaturach 50—99°C, a najkorzystniej w temperaturze 85—95°C.

Wprowadzanie roztworu melasy oraz wymywanie zawartych w niej cukrów z kolumny przeprowadza się z liniową szybkością przepływu cieczy 2,0—6,0 cm/min., a najkorzystniej 3—4 cm/min. Przy wymywaniu niecukrów zwiększa się liniową szybkość przepływu cieczy z 3 cm/min do 12 cm/min.

Do wymywania cukrów i niecukrów, uzyskiwanych z rozdziału roztworów melasy stosuje się dekarbonizowaną wodę, którą otrzymuje się przez dodanie do wody tlenku wapnia i nastawienie pH na wartości powyżej 9. Po wymyciu cukrów i niecukrów można ponownie wprowadzić roztwór melasy. W dalszej części opisu postępowanie od chwili wprowadzenia roztworu melasy do chwili wymycia cukrów i niecukrów jest określone jako cykl.

W sposobie według wynalazku ma miejsce, w przeciwieństwie do prac D. Gross, *Int Sugar J.* 73, 298—301, 330—334 (1971) i Rushi Ito, *Proc. Res. Soc. Japan Sugar Refineries Technol.* 22, 1—12 (1970) odwrócenie kolejności wymywania. I tak najpierw wymywane są substancje wielkocząsteczkowe (np. barwniki, woski, policukry i rafinoza), następnie dwu- i jednocukry w kolejności: sacharoza, glukoza oraz fruktoza i wreszcie monomeryczne niecukry (np. sole aminokwasów, kwasów karboksylowych i kwasów mineralnych oraz betaina).

Na fig. 1 przedstawiona jest kolejność wymywania produktów rozdziału melasy buraczanej w zależności od objętości złoza (tzn. od ilorazu objętości cieczy i objętości jonitu) dla jednego cyklu. Krzywa A podaje zależność współczynnika załamania światła (n_D^{27}), krzywa B zależność skręcalności optycznej ($\alpha_D^{546,07}$), a krzywa C zależność zawartości popiołu (w %) w wycieku od objętości złoza. Współczynnik załamania światła służy jako miara zawartości suchej substancji, skręcalność optyczna jako miara zawartości cukrów, a zawartość popiołu jako miara zawartości soli. Procentowa zawartość popiołu była wyznaczana z pomiarów przewodnictwa przez odpowiednie przeliczenie uzyskanych wartości przewodnictwa zgodnie z zaleceniami ICUMSA, zawartymi w Report of the Proceedings of the 15th Session, Londyn (1970).

Jeśli stosuje się sposób według wynalazku i bada analitycznie, zgodnie z zaleceniami ICUMSA poszczególne frakcje wycieku, uzyskiwanego w trakcie jednego cyklu wówczas stwierdza się występowanie maksimum wymywania barwników przy wartościach objętości złoza 0,06 i 0,48, maksimum wymywania rafinozy przy wartości objętości złoza 0,14, maksimum wymywania sacharozy przy wartości objętości złoza 0,24, maksimum wymywania aminokwasów przy wartości objętości

złoża 0,48 i maksimum wymywania betainy przy wartości objętości złoża 0,80.

Przy rozdzielu melasy trzcinowej, prowadzonym sposobem według wynalazku stwierdza się oprócz tego występowanie maksimum wymywanie cukru inwertowanego przy wartości objętości złoża 0,41. Frakcja cukronośna, której wydzielenie jest celem przerobu, jest wymywana w zakresie wartości objętości złoża 0,13—0,31. Przeciętna zawartość substancji suchej we frakcji zawierającej cukier leży w zakresie 5—12% wagowych.

Obok chromatograficznego rozdzielu następuje również znaczne wysycenie całej objętości złoża jonitami jonami alkalicznymi (potas i sól), pochodzącymi z melasy. Wymieniony potas wyprowadzany jest przy tym z kolumny wraz z frakcją cukrów i frakcją niecukrów. Z tego też względu korzystnie jest regenerować kolumny po przeprowadzeniu pewnej liczby cykli przy użyciu zasadowego roztworu chlorku wapnia lub zateżonej frakcji niecukrów. Zdolność rozdzielcza instalacji nie ulega również i wtedy zmniejszeniu gdy objętość złoża, stanowiąca 55—75% obj. całego złoża ulegnie wysyceniu jonami alkalicznymi np. do około 100%. Dopiero wówczas, gdy jony alkaliczne przedostaną się do objętości złoża, stanowiącej 45—25% obj. całego złoża rozdział ulega pogorszeniu. Przedostawanie się jonów alkalicznych do objętości złoża, stanowiącej 45—25% całego złoża można uniknąć, jeśli ograniczy się ilość cykli, przeprowadzanych pomiędzy dwiema operacjami regeneracji. W tym przypadku wymagana jest jedynie regeneracja objętości złoża, stanowiącej 55—75% obj. całego złoża.

Korzystną formą stosowania sposobu według wynalazku jest podzielenie objętości złoża, stanowiącej 55—75% obj. całego złoża na dwie równe części, które rozmieszcza się w dwóch lub więcej połączonych szeregowo kolumnach jonowymiennych i wówczas prowadzi się jedynie regenerację pierwszej z tych dwóch części, w momencie gdy rozpoczyna się wysycanie jonami alkalicznymi drugiej z nich, co można wyznaczyć przez analityczne określenie stanu równowagi pomiędzy wapniową i alkaliczną formą żywicy jonowymiennej.

Stosowanie sposobu według wynalazku ilustruje poniżej przedstawiony przykład.

Przykład. Instalacja doświadczalna (patrz fig. 2) do rozdzielu melasy na poszczególne grupy substancji składa się z trzech jednakowej wielkości szeregowo połączonych kolumn 1, 2 i 3 (średnica: 0,25 m, wysokość wypełnienia żywicą: 3,60 m, objętość złoża instalacji: 500 l żywicy jonowymiennej). W kolumnach 1 i 2 umieszczone są równe części objętości złoża, stanowiącej 65% obj. całego złoża, a w kolumnie 3 objętość złoża, stanowiąca 35% obj. całego złoża, którym jest usieciovany dodatkiem 4% dwuwinylobenzenu handlowy mikroporowaty kationit z grupami sulfonowymi w formie wapniowej. W skład instalacji wchodzi oprócz tego dwie pompy wymuszające obieg (4 i 5), zbiornik magazynowy wody (6) i zbiornik magazynowy melasy (7). Urządzenie termostatujące utrzymuje zarówno kolumny jak i wodę oraz melasę w temperaturze 90°C.

W celu przeprowadzenia analizy produktu pobiera się przez przewody probiercze 8, 9 i 10 strumienie pomiarowe wycieku z poszczególnych kolumn, schładza się je w termostatach (11) do temperatury 27°C i przepuszcza kolejno przez komórki pomiarowe polarymetru (12), refraktografu (13) oraz urządzenie do pomiaru przewodnictwa elektrycznego (14).

Pracę prowadzi się w następujący sposób:

Otwiera się zawory 15, 17, 29, 23 i 25, a pozostałe zamyka. Uruchamia się pompę 4 i podaje na kolumnę 1 30 litrów (0,06% obj. objętości złoża) ogrzanego do temperatury 90°C roztworu melasy o zawartości suchej substancji 50% wagowych i czystości 61% z szybkością przepływu 3,4 cm/min.

Po wprowadzeniu roztworu melasy zamyka się zawór 15, a otwiera zawór 16. Wówczas kolumny 1 i 2 wymywa się wodą dekarbonizowaną tlenkiem wapnia i ogrzaną do temperatury 90°C. Gdy z wycieku z kolumny 2 pojawi się cukier podłącza się kolumnę 3. Wówczas otwiera się zawory 16, 17, 29, 22 i 26. Pompa 4 pompuje nadal dekarbonizowaną i ogrzaną do temperatury 90°C wodę z szybkością przepływu 3,4 cm/min przez wszystkie kolumny.

Gdy tylko wyciek z kolumny 2 przestanie zawierać cukier zamyka się zawory 17 i 22, a otwiera zawory 21, 18, 19, 24 i 25 i włącza pompę 5. Wówczas wymywa się z kolumny 3 znajdującą się tam frakcję cukrów, stosując ogrzaną do temperatury 90°C dekarbonizowaną wodę przy szybkości przepływu 3,4 cm/min (pompa 4). Niecukry znajdują się w kolumnach 1 i 2. Wymywa się je ogrzaną do temperatury 90°C, dekarbonizowaną wodą przy szybkości przepływu 5,1 cm/min (pompa 5).

Frakcję cukrów z kolumny 3 zbiera się tak długo aż polarymetr wskaże wartość 0,45°. Uzykiwany później wyciek odbierany jest łącznie z frakcją niecukrów z kolumny 2.

Gdy w kolumnie 3 nie ma już cukrów zamyka się zawory 19 i 18, a otwiera zawory 17 i 29 i wszystkie kolumny przemywa ogrzaną do temperatury 90°C, dekarbonizowaną wodą. Instalacja jest ponownie przygotowana do pracy po cyklu trwającym 3 godziny.

Wyniki uzyskane w dziewięciu cyklach pomiędzy dwiema regeneracjami podane są w tablicy 1. Objętość frakcji zawierających cukry leży w zakresie 90—98 litrów. Jeśli objętość frakcji zawierających cukry odnieść do objętości złoża żywicy jonowymiennej, wówczas uzyskuje się wartości leżące w zakresie 0,196—0,182. Zawartość suchej substancji we frakcjach zawierających cukry leży w zakresie 9,55—10,5%. Z uzyskanych rezultatów wynika, że odzyskuje się przeciętnie 96,8% zawartych w melasie cukrów o przeciętnej czystości 91,9%, przy czym usuwa się przeciętnie 87,0% niecukrów, zawartych w melasie.

Zawierające cukier frakcje, uzyskane w cyklach 1—9 odparowywane są do zawartości suchej substancji 70% i po trzykrotnej krystalizacji otrzymuje się krystaliczny cukier z wydajnością 85% liczoną na frakcję produktu.

Tablica 1

Cykl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Wartość przeciętna dla dziewięciu cykli
Objętość frakcji zawierającej cukry, liczone na objętość złoża jonitu	0,196	0,186	0,188	0,186	0,184	0,182	0,186	0,184	0,182	0,186
Zawartość suchej substancji w %	9,55	10,4	10,3	10,3	10,2	10,2	10,1	10,2	10,5	10,2
Czystość w %	93,0	92,1	91,2	92,0	93,0	92,7	92,4	91,2	89,5	91,9
Wydajność w %, liczone na cukier zawarty w melasie	96,9	98,9	98,4	97,8	97,0	95,9	96,6	95,1	95,0	96,8

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rozdzielania melasy na cukry i niecukry metodą rozdzielczej chromatografii cieczowej na kationitach w formie wapniowej w szeregowo połączonych kolumnach jonowymiennych, **znamienny tym**, że całkowitą objętość złoża kationitu w formie wapniowej rozdziela się na co najmniej dwie kolumny w stosunku 55—75% obj. do 45—25%-obj. i następnie wprowadza roztwór melasy do objętości złoża, stanowiącej 55—75% obj. całego złoża, wymywa się je dekarbonizowaną wodą aż do stwierdzenia zawartości cukru w wycieku z tej objętości złoża, po czym natychmiast objętość złoża, stanowiącą 45—25% obj. całego złoża łączy się z objętością złoża, stanowiącą 55—75% obj. całego złoża i eluat zawierający cukier przeprowadza się przez tę drugą część złoża aż do stwierdzenia zawartości cukru w wycieku z tej drugiej objętości złoża, stanowiącej 45—25% obj. całego złoża, a następnie objętość złoża, stanowiącą 45—25% obj. całego złoża odłącza się od objętości złoża, stanowiącej 55—75% obj. całego złoża i wówczas wymywa się oddzielnie niecukry z objętości złoża, stanowiącej 55—75% obj. całego złoża, a cukry z objętości złoża, stanowiącej 45—25% obj. całego złoża.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że używa się kationit usieciowany przy użyciu 3—20% dwuwinylobenzenu z grupami sulfonowymi w formie wapniowej.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że objętość złoża dzieli się na kolumny najkorzystniej w stosunku 60—70% objętości do 40—30% objętości.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kationit zadaje się melasą, zawierającą 40—65% wagowych, a najkorzystniej 45—55% wagowych substancji suchej.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozdzielanie melasy na cukry i niecukry przeprowadza się w temperaturze 50—99°C, najkorzystniej 85—95°C.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy wprowadzaniu roztworu melasy na jonit stosuje się liniową szybkość przepływu 2,0—6,0 cm/min. najkorzystniej 3—4 cm/min., natomiast przy wymywaniu frakcji niecukrów stosuje się liniową szybkość przepływu 3—12 cm/min.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że frakcje cukrów i frakcje niecukrów wymywa się dekarbonizowaną wodą o wartości pH powyżej 9.

