



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 905

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 04 80
(21) PV 2674-80

(51) Int. Cl.³ C 13 K 3/00

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 01 84

(75)

Autor vynálezu

MARKET MIROSLAV ing.CSc., DĚČÍN
ŠVEC FRANTIŠEK ing.CSc., HŘEBEČ

BACÍLEK JAROMÍR ing.CSc., PODĚBRADY
KREDBA JIŘÍ ing., PRAHA

(54)

Způsob odstraňování vedlejších produktů zpracování cukrů

Vynález se týká způsobu odstraňování vedlejších produktů zpracování cukrů zejména 5-hydroxymethylfuralu a jeho barevných kondenzačních produktů. Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že roztok cukru se uvede do styku se sorpčním materiálem ve vodě nerozpustným na bázi glycidylmethakrylátu a poté se odseparuje. Sorpční materiál se regeneruje, a to promytím 1-10% hm.roztokem hydroxydu sodného a následně vodou, nebo 1-10% hm.roztokem kyseliny chlorovodíkové a následně louhem a vodou.

Vynález se týká způsobu odstraňování vedlejších produktů zpracování cukrů. Vedlejšími produkty se zde rozumí zejména 5-hydroxymethylfural a jeho barevné kondenzační produkty.

Hydroxymethylfural představuje nežádoucí vedlejší produkt, který vzniká dehydratací hexos (Feather M.S., Harris J.F.: Carbohyd.Res.15, 304 (1970)) při tepelném (Muszynski Z., Kedzia H., Muszynska K., Kedzia W.: Diss.Pharm.Pharmacol.21, 15 (1969)) či chemickém technologickém zpracování sacharidů. Vedle zabarvení, ke kterému dochází v důsledku kondenzačních reakcí hydroxymethylfuralu (Tegge G.: Stärke 18, 285 (1966)) je jeho přítomnost v cukerných roztocích, resp. v potravinářských výrobcích nežádoucí pro toxicitu (Simonyan T.A.: Vop.Pitan.28, 54 (1969); Lang K., Bickel H.: Z.Ernaehrungswiss.10, 153 (1970)). Přítomnost hydroxymethylfuralu v roztocích kyselou hydrolysou zpracované sacharosy je rovněž příčinou toxicity takto připraveného invertu při krmění včel (Jachimowicz T., El Sherbiny G.: Apidologie 6, 121 (1975)). I při fermentacích cukerných hydrolyrátů je nežádoucí přítomnost hydroxymethylfuralu, neboť pod jeho vlivem se zastavuje růst mikroorganismů (Chepigo S.V., Belen'kii S.I., Somov V.S., Belavskii M.A., Volokh B.Ya., Korotaev O.G.: SSSR autorské osvědčení 209,379).

Z uvedených důvodů je věnována pozornost odstraňování hydroxymethylfuralu z potravinářských surovin či výrobků. Vedle oxidativního způsobu pomocí chloru, chloranu vápenatého, ozonu, peroxidu vodíku a elektrolytické redukce (Kobayashi: Kogyo Kagaku Zasshi 62, 1887 (1959)) bylo též pro odstranění resp. snížení obsahu hydroxymethylfuralu použito pevných materiálů jako např. granulovaného zinku (Morozova S.F., Vyrodova L.P., Tpkarev B.I.: SSSR autorské osvědčení 565,035) a běžných iontoměničů (de Jong G.J., Jansen J.C.: Stärke 9, 147 (1957)). V některých pracech je však popsána jejich nevýhoda (Shuichiro H., Sosuke M.: Kakko Kagaku Zasshi 60, 445 (1957)) spočívající v slabé adsorpci hydroxymethylfuralu na ionexech, takže k odbarvení roztoku je doporučován $ZnCl_2$ na uhlí, zatímco hydroxymethylfural je odstraňován stripováním.

Dosavadní způsoby a jejich nevýhody překonává způsob odstraňování vedlejších produktů zpracování cukrů podle vynálezu.

Tento způsob se vyznačuje tím, že roztok cukru se uvede do kontaktu se sorpčním ve vodě nerozpustným materiálem obsahujícím primární aminoskupiny a poté se odseparuje a sorpční materiál regeneruje.

Dále se vyznačuje tím, že kontaktu se dosáhne rozmícháním sorpčního materiálu v roztoku cukru a separace se provede sedimentací či filtrací nebo, že ke kontaktu roztoku cukru se sorpčním materiálem dochází při kontinuálním průteku kolonou naplněnou sorpčním materiálem a k separaci dojde, když roztok opustí kolonu.

Způsob odstraňování nežádoucích vedlejších produktů zpracování cukrů se vyznačuje též tím, že sorpční ve vodě nerozpustný materiál je produkt reakce makroperézního kopolymeru glycidylmethakrylát-ethylendimethakrylát s amoniakem nebo ethylenediaminem, jehož

sorpční schopnost se regeneruje pro nové použití promytím 1-10% hm. roztoku hydroxydu sodného a následně vodou, nebo 1-10% hm. roztokem kyseliny chlorovodíkové a následně louhem a vodou.

Klíčové postavení zastává ve vynálezu sorpční nerozpustný materiál schopný regenerace. S ohledem na odstraňovanou majoritní složku - hydroxymethylfural - musí mít sorpční materiál schopnost vázat neionogenní látku, ale současně také kvůli regenerovatelnosti musí být vznikající vazba natolik labilní, aby vhodným činidlem mohla být zrušena a sorpční materiál opět použit. Zde se podle vynálezu využívá s výhodou reakce probíhající mezi aldehydovou skupinou furálu a primární aminoskupinou sorpčního materiálu vedoucí k relativně snadno štěpitelné Schiffově bázi. Je tedy zřejmé, že reakci lze realizovat prakticky se všemi polymerními látkami obsahujícími primární aminoskupiny jako je např. aminopolystyren, poly(vinylamin), poly-(2-aminoethyl)-methakrylát) či akrylát, chitosamin a další. Při volbě však je nezbytné rovněž uvážít, že sorbované substance musí přijít do těsného kontaktu s pevnými polymerními částicemi, což ovšem implikuje nezbytnost velkého specifického povrchu u použitého sorpčního materiálu. Této podmínce vyhovují velmi jemně mleté prášky, jež však ve viskozních roztocích obtížně sedimentují, nebo makroporesní polymery vyznačující se permanentní porositou a specifickým povrchem o velikosti řádově desítek až stovek m^2/g . Tím je výběr vhodného sorpčního materiálu již významně zúžen.

Čs.autorské osvědčení 175 112 popisuje makroporesní polymerní materiál na obsahující epoxidové skupiny, které lze modifikovat amoniakem nebo ethylendiaminem např. způsobem podle čs.aut.osv. 162 535 a získat tak snadno materiál pro sorpci nežádoucích vedlejších produktů zpracování cukrů. Jeho výhodou je i přísně sferický tvar částic.

Ačkoliv polymer obsahuje aminoskupinu, která mu propůjčuje slabý anexový charakter, není způsob odstraňování vedlejších produktů zpracování cukrů podle vynálezu to- tožný s procesy využívajícími iontové výměny kde se uplatňují výlučně fyzikální interakce mezi pryskyřicí a substrátem. Při realizaci způsobu podle vynálezu dochází k řádné chemické reakci, která je vratná.

Sferický tvar částic umožňuje provádět postup podle vynálezu jak vsádkovým, tak i kontinuálním, kolonovým způsobem. První umožňuje pracovat s roztoky cukru o vyšší koncentraci, a tedy i viskozitě, zatímco druhý skýtá výhody nepřetržité operace, nevyžaduje separační mezistupeň v technologii, avšak je obtížný při použití koncentrovaných roztoků cukrů, neboť na sloupci dochází k tlakovým ztrátám a průtok je pomalý nebo vyvíjený tlak velký.

Účinnost odstranění vedlejších produktů lze snadno kontrolovat, např. průtočným UV detektorem. Jakmile obsah nežádoucích produktů dosáhne povoleného limitu sorpční materiál se promyje vodou, roztokem louhu či kyseliny a louhu do vymizení odezvy na organické látky a vodou do neutrální reakce. Takto regenerovaný sorpční materiál je

schopný opětovaného použití. Celý proces odstraňování způsobem podle vynálezu probíhá za normální teploty, nevyžaduje energeticky náročné operace ani nákladné pomocné látky. V případě je dokonce možné z regeneračního roztoku získávat separovaný hydroxymethylfural.

Vynález je dokumentován příklady použití.

Příklad 1

120 g 60%ního invertního cukru připraveného kyselou hydrolysou sacharosy za přítomnosti 0,03%ní kyseliny chlorovodíkové a obsahujícího 320 mg hydroxymethylfuralu na 100 g (stanoveno fotokolorimetricky) bylo smícháno s 20 g glycidylmethakrylátového kopolymeru obsahujícího primární aminoskupiny a ponecháno několik minut za občasného promíchání. Po odfiltrování polymeru byly ve filtrátu zjištěny 2 mg hydroxymethylfuralu na 100 g invertu. Odsátý polymer byl regenerován zředěným roztokem kyseliny chlorovodíkové, hydroxidu sodného a poté byl promyt vodou a odfiltrován na fritě. K takto regenerovanému sorbentu bylo opět přidáno 120 g 60%ního shora uvedeného roztoku cukru. Suspense byla během několika minut několikrát protřepána, poté byla odfiltrována. Ve filtrátu byl zjištěn 1 mg hydroxymethylfuralu na 100 g invertu. Odsátý pevný polymer byl regenerován zředěným roztokem hydroxidu sodného a promyt vodou. Po odsátí na fritě bylo k němu opět přidáno dalších 120 g roztoku cukru. Po několika minutách za občasného promíchání byl sorbent odsát a ve filtrátu bylo zjištěno 8 mg hydroxymethylfuralu na 100 g invertu. Odsátý kopolymer byl regenerován zředěným roztokem kyseliny chlorovodíkové a hydroxidu sodného. Po promytí vodou a odsátí na fritě bylo přidáno 120 g počátečního roztoku cukru a po několika minutách za občasného promíchání byl sorpční materiál odsát a ve filtrátu stanoveny 4 mg hydroxymethylfuralu na 100 g invertu.

Příklad 2

120 g 50%ního invertního roztoku připraveného kyselou hydrolysou sacharosy na přítomnosti 0,03%ní kyseliny chlorovodíkové a obsahujícího 530 mg hydroxymethylfuralu na 100 g bylo smícháno s 20 g glycidylmethakrylátového kopolymeru s navázaným ethylen-diaminem a ponecháno několik minut za občasného promíchání. Po odfiltrování polymeru byly ve filtrátu zjištěny 2 mg hydroxymethylfuralu na 100 g invertu. Odsátý polymer byl regenerován zředěným roztokem hydroxidu sodného, promyt vodou a odfiltrován na fritě. K takto regenerovanému sorbentu bylo opět přidáno 120 g 50%ního invertu o stejném obsahu hydroxymethylfuralu. Suspense byla během několika minut občas protřepána, poté byla zfiltrována. Ve filtrátu bylo zjištěno 7 mg hydroxymethylfuralu na 100 g invertu.

Příklad 3

Přes kolonu naplněnou 50 g glycidylmethakrylátového kopolymeru s primárními amino-

skupinami bylo filtrováno 1000 g 40%ního invertního cukru obsahujícího 210 mg hydroxymethylfuralu na 100 g. Ve filtrátu, který byl jímán po prvních 100 ml zádržného objemu kolony, nebyl zjištěn žádný hydroxymethylfural. Kolona byla regenerována zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a hydroxidem sodným. Po promytí vodou bylo opět aplikováno 1000 g téhož 40%ního invertu. Ve filtrátu (vyjma prvních 100 ml rovnajícím se zádržnému objemu kolony) byl zjištěn obsah 0,2 mg hydroxymethylfuralu na 100 g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob odstraňování vedlejších produktů zpracování cukrů 5-hydroxymethylfurfuralu a jeho barevných kondenzačních produktů vyznačený tím, že roztok cukru se uvede do kontaktu se sorpčním ve vodě nerozpustným materiálem obsahujícím primární aminoskupiny, který je produktem reakce makroporézního kopolymeru glycidylmethakrylát-ethylendimethakrylát s amoniakem nebo ethylendiaminem a poté se odseparuje a sorpční materiál regeneruje.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že kontaktu se dosáhne rozmícháním sorpčního materiálu v roztoku cukru a separace se provede sedimentací či filtrací.
3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že ke kontaktu roztoku cukru se sorpčním materiálem dochází při kontinuálním průtoku kolonou naplněnou sorpčním materiálem a separace se provádí když roztok opustí kolonu.
4. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se roztok cukru uvede do kontaktu se sorpčním materiálem po předchozí regeneraci materiálu promytím 1-10% hm.roztokem hydroxydu sodného a následně vodou, nebo 1-10% hm.roztokem kyseliny chlorovodíkové a následně louhem a vodou.