

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

872-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27. 09. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **27.09.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95HU/9500047**

(33) Země priority: **WO**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 07. 98**
(Věstník č. 7/98)

(86) PCT číslo: **PCT/HU95/00047**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/12028**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 12 F 3/06

(71) Přihlášovatel:

BALÁZS Zsuzsanna, Budapest, HU;

(72) Původce:

Balázs Otto, Budapest, HU;

(74) Zástupce:

Guttmann Michal JUDr. Ing., Nad Štolou
12, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Kontinuální způsob přípravy vinné kyseliny a krmných kvasnic z vinných kvasničných kalů

(57) Anotace:

Při způsobu výroby podle tohoto vynálezu se vinné kvasničné kaly nejdříve suspendují ve vodě a podle potřeby zředí. Takto připravená suspenze vinných kvasničných kalů prochází kolonou naplněnou fluidizovanou nebo kva-zifluidizovanou katexovou pryskyřicí, přičemž se vinná kyselina obsažená v kalech rozpustí v kapalně fázi, zatímco kvasnice obsažené v kalech procházejí nepoškozeny kolonou. Výsledná suspenze složená z rozpuštěné vinné kyseliny a suspendovaných kvasnic se rozdělí na pevnou a kapalnou fázi, z kterých se izoluje krystalická kyselina vinná a pevné krmné kvasnice.

CZ 872-98 A3

Kontinuální způsob přípravy vinné kyseliny a krmných kvasnic z vinných kvasničných kalů

Oblast techniky

Předmětem vynálezu je způsob kontinuální přípravy vinné kyseliny a krmných kvasnic.

Přesněji řečeno, předmětem vynálezu je kontinuální způsob přípravy vinné kyseliny a krmných kvasnic z kvasničných kalů z vína.

Ještě přesněji řečeno, předmětem vynálezu je kontinuální způsob přípravy vinné kyseliny a krmných kvasnic z kvasničných kalů z vína za použití fluidizované anebo kvazifluidizované katexové pryskyřice.

Kvasničné kaly jsou vedlejším produktem výroby vína, který obsahuje kvasnice a soli vinné kyseliny slabě rozpustné ve vodě, většinou draselné, sodné a vápenaté soli, které se po fermentačním procesu oddělují od mladého vína a usazují se na dně sudu nebo nádrže. Pro účely tohoto vynálezu se za tyto kvasničné kaly považují tyto úsady jak lisované, tak nelisované.

Nejjednodušším způsobem jak připravit vinnou kyselinu z vedlejších produktů odpadajících při výrobě vína je rozpuštění solí vinné kyseliny slabě rozpustných ve vodě přidáním kyseliny nebo zásady, oddělením pevných částic filtrací a vysrážením vinanových iontů v podobě vápenatých solí. Vinan vápenatý se hydrolyzuje kyselinou sírovou a kyselina vinná se izoluje krystalizací. Kvasnice bílkovinného charakteru jsou působením kyseliny nebo báze poškozeny a nelze je izolovat v použitelné formě.

Nedostatkem tohoto způsobu je velké množství ekologicky škodlivého odpadu, který je rovněž obtížné zpracovat.

Dosavadní stav techniky

Způsob popsáný ve francouzské patentové přihlášce č. FR 1,422.108 používá surovou vinnou kyselinu (obsahující nejméně 50 - 55 % vinné kyseliny), jež se zahřeje na přibližně 170 °C a mele na velikost částic 0,1 mm. Z tohoto materiálu se může přímou výměnou iontů připravit roztok obsahující jen 10 % vinanu, z něhož se nechá vykrystalizovat kyselina vinná. Způsob není kontinuální, pro zahřívání se spotřebuje značné množství energie, stejně jako pro mletí na zrnitost 0,1 mm a pro zahuštění zředěného roztoku kyseliny vinné. Při zahuštění ovšem dojde ke zvýšení obsahu nečistot.

Při způsobu podle popisu v maďarské patentové přihlášce HU 160.171 se hydrogentartarát draselný a sodný rozpustí ve vodě a pro uvolnění vinné kyseliny se použije silné katexové pryskyřice. Protože hydrogentartaráty draselné a sodné jsou ve vodě rozpustné jen slabě, rozpustnost se zvyšuje vyšší teplotou při průchodu roztoku kolonou, čímž se zvětšuje množství kyseliny vinné ve výtoku. Zvýšená teplota použitá při tomto způsobu má za následek vyšší spotřebu energie, vyšší teplota poškozuje bílkoviny v kvasnicích a kyselina vinná se získává v malém výtěžku.

Při užití způsobu podle popisu v maďarském patentu HU 157.933 se lisované kvasničné kaly suší, jemně umelou, tuky v nich obsažené se extrahují organickými rozpouštědly, rozpouštědla se odpaří a vinná kyselina se izoluje okyselením zbytku. Použití organických rozpouštědel však zpracováváný materiál kontaminuje a po odpaření rozpouštědel teplo ničí bílkoviny kvasnic.

Všechny známé způsoby mají společné nedostatky v tom, že kvasničné kaly z vína nejsou zpracovávány komplexně, tak aby kyselinu vinnou i kvasnice bohaté na bílkoviny bylo možno získávat v uspokojivých výtěžcích a ve většině případů se suchá materie kvasnic stává environmentálně škodlivým odpadem.

Nevýhody způsobů, jež představují současný stav technologie, jsou dány procedurálními nesnázemi, jež nebyly komplexně vyřešeny. Vinany jsou ve vodě jen slabě rozpustné a při uvolnění vysoce rozpustné kyseliny vinné účinkem kyselin nebo bází dochází k poškození bílkovin kvasnic, zatímco při použití iontoměničové pryskyřice pro uvolnění kyseliny vinné se musí používat velmi zředěného roztoku, protože vodná suspenze kvasničných kalů nemůže procházet kolonou naplněnou ionexovou pryskyřicí, protože by ji ucpala.

Naším cílem bylo vyvinout způsob překonávající výše uvedené potíže, najít způsob, který by neměl nevýhody známých způsobů. Současně bylo naším cílem vypracovat způsob vyžadující jen minimální množství energie a chemikálií a při tom poskytující vysoce kvalitní vinnou kyselinu a kvasnice vhodné pro použití jako krmivo v živočišné výrobě, přičemž by produkoval jen minimální množství environmentálně škodlivého odpadu.

Podstata vynálezu

Předložený vynález je založen na představě, že vodný roztok kvasničného kalu z vína procházející kolonou naplněnou fluidizovanou nebo kvazifluidizovanou katexovou pryskyřicí poskytuje suspenzi vinné kyseliny obsahující kvasnice. Takto připravený roztok kyseliny vinné obsahující

kvasnice v suspenzi umožňuje oddělení kyseliny vinné od kvasnic bez poškození kvasnic. Fluidizace katexové pryskyřice v koloně brání jejímu ucpání a tím umožňuje kontinuální operaci.

Fluidizace je způsob známý odborníkům, při kterém tekuté médium proudí rychlostí vyšší než je rychlost sedimentace pevných částic obsažených v tekutině, jež se nazývá prahovou rychlostí fluidizace, a tím udržuje pevné částice ve vznosu. Kvazifluidizace je rovněž způsob známý odborníkům, při kterém rychlost proudění periodicky kolísá mezi dvěma rychlostmi, jednou poněkud vyšší a druhou nižší než je výše zmíněná sedimentační rychlost, čímž udržuje pevné částice ve vznosu.

Hodnota prahové rychlosti fluidizace fluidního média ve všech případech závisí mimo jiné na hustotě a viskozitě daného fluidního média, v daném případě suspenze kvasničného kalu z vína a na hustotě pevné fáze, v tomto způsobu ionexové pryskyřice. Nad prahovou rychlostí fluidizace existuje interval, v němž lze volit vhodnou rychlost proudění. Ve všech případech je třeba tento interval stanovit experimentálně a mezi ostatními faktory závisí na geometrii kolony a množství pryskyřice v koloně.

Předmětem vynálezu je kontinuální způsob výroby vinné kyseliny a kvasnic z kvasničných kalů z vína pomocí katexové pryskyřice, charakterizovaný:

A. průchodem vodné suspenze kvasničných kalů z vína kolonou naplněnou katexovou pryskyřicí při rychlosti, jež zajišťuje, že ionexová pryskyřice zůstává ve fluidní vrstvě, výsledná suspenze kvasnic ve vodném roztoku kyseliny vinné se uvádí do nádrže, z níž lze v případě potřeby díl suspenze recyklovat na dno kolony, nebo

B. průchodem vodné suspenze kvasničných kalů z vína kolonou naplněnou katexovou pryskyřicí, v níž dochází k pulznímu toku periodicky kolísajícimu mezi rychlostí nad a pod prahovou rychlostí fluidizace, jež zajišťuje, že ionexová pryskyřice zůstává v kvazifluidní vrstvě, výsledná suspenze kvasnic ve vodném roztoku kyseliny vinné se uvádí do nádrže, z níž lze v případě potřeby díl suspenze recyklovat na dno kolony a

suspenze se odstředí a/nebo vede kolonou naplněnou anexovou pryskyřicí, odpaří, krystalizuje, v případě potřeby vysráží jako vinan vápenatý, čímž poskytuje vinnou kyselinu a pevný materiál obsahující kvasnice.

Použitím kolony naplněné katexovou pryskyřicí ve fluidizovaném nebo kvazifluidizovaném stavu lze předejít ucpání kolony při průchodu pevné fáze obsahující vinný kvasničný kal.

Rychlost fluidizace ionexové pryskyřice vodnou suspenzí vinných kvasničných kalů je obvykle mezi $1,4 \cdot 10^{-3}$ - $8 \cdot 10^{-3}$ $\text{m}^3/\text{sec} \cdot \text{m}^2$.

Katexová pryskyřice, jež transformuje draselné, sodné a vápenaté soli vinné kyseliny na volnou kyselinu, se regeneruje obvyklými způsoby, přičemž se doba regenerace určuje z pH výtoků a kontinuální provedení umožňuje střídavé přivádění suroviny ke dvěma kolonám, které pracují v tandemu.

Suspenze vinné kyseliny a kvasnic plněná do pomocné nádrže se zpracovává kontinuálně. Zpracování lze provádět takto:

- suspenze se uvádí do odstředivky (nebo kteréhokoliv jiného zařízení pro separaci pevné a kapalné fáze ze směsi, jako je

například kalolis) a kapalná fáze opouštějící odstředivku se buď zahustí a vinná kyselina vykrystalizuje, nebo se uvádí do kolony naplněné anexovou pryskyřicí, z níž se vinná kyselina po saturaci kolony eluuje silnou kyselinou a z tohoto relativně koncentrovaného roztoku se nechá kyselina vinná vykrystalizovat. (Výměna aniontů může mít i kontinuální charakter při použití dvou nebo tří kolon naplněných anexovou pryskyřicí, přičemž se toto střídání řídí pomocí pH tekutiny opouštějící kolonu.) Pevnou fázi lze v případě potřeby sušit běžnými postupy ve směsi se známými přísadami a používat jako krmné kvasnice, nebo - suspenze se uvádí do kolony naplněné fluidizovanou nebo kvazifluidizovanou anexovou pryskyřicí, přičemž suspenze zbavená vinné kyseliny opouštějící kolonu se může filtrovat a zpracovat výše uvedeným postupem pro oddělení pevné fáze a vinná kyselina se rovněž může oddělit výše popsáním způsobem (zmnožené kolony umožňují kontinuální provedení této varianty).

Způsob popsáný v této patentové přihlášce umožňuje oddělení veškeré obsažené vinné kyseliny od vinných kvasničných kalů, takže nepoškozená hmota kvasnic zbavených vinné kyseliny se může použít jako krmné kvasnice. Energetické nároky tohoto způsobu jsou velmi nízké a nevznikají žádné ekologicky škodlivé produkty.

Příklady provedení vynálezu

Níže uvedené příklady popisují podrobněji tento způsob, na který se vztahují nároky této patentové přihlášky, aniž by jej omezovaly:

PŘÍKLAD 1

250 kg lisovaných kvasničných kalů (obsah vody 48 %, obsah

vinanu 19 %) se ve směšovací nádrži suspenduje v 2500 l deionizované vody. Suspenze se přivádí na spodek kolony (průměr 500 mm, výška 4000 mm) naplněné 355 l silné katexové pryskyřice Varion® KSM rychlostí $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{sec} \cdot \text{m}^2$, potřebnou pro udržení ionexové pryskyřice ve fluidní vrstvě. Bylo měřeno pH suspenze opouštějící kolonu a když pH dosáhlo 3,2, přívod suroviny se převedl na jinou kolonu a dosud pracující kolona se regenerovala. Suspenze opouštějící kolonu se uváděla do zásobníku. V dalším se ze zásobníku suspenze přiváděla do odstředivky, kde se oddělily pevná a kapalná fáze, kapalná fáze se zahustila a vinná kyselina se podrobila krystalizaci. Bylo izolováno 32 kg čisté kyseliny vinné (výtěžek 67 %) a 97 kg pevné fáze (81 %) obsahující kvasnice.

PŘÍKLAD 2

Způsob je identický se způsobem popsáním v příkladu 1 s tím rozdílem, že tekutá fáze z odstředivky se uvádí do kolony naplněné anexovou pryskyřicí Varion® až do její saturace a po eluci z kolony minerální kyselinou se vinná kyselina nechá vykrystalizovat (množství 37,8 kg, výtěžek 80 %).

PŘÍKLAD 3

Způsob je identický se způsobem popsáním v příkladu 1 s tím rozdílem, že suspenze se ze zásobníku vede do kolony naplněné fluidizovanou anexovou pryskyřicí, a to anexovou pryskyřicí Varion®, a když pH proudu suspenze opouštějícího kolonu dosáhne hodnoty 3,2, její tok se převede na novou kolonu. Z roztoku opouštějícího kolonu se kalolisem filtruje pevná fáze s výtěžkem 109 kg (91 %) pevné fáze obsahující kvasnice. Vinná kyselina vázaná na kolonu se eluuje minerální kyselinou a nechá se vykrystalizovat z výsledného roztoku s výtěžkem 31,5 kg, t.j. 67 %.

PŘÍKLAD 4

Způsob je identický se způsobem popsaným v příkladu 1 s tím rozdílem, že suspenze se uvádí do kolony podle následujícího průtokového programu:

$3,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{sec} \cdot \text{m}^2$ po dobu 30 sekund, pak následuje $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{sec} \cdot \text{m}^2$ po dobu 10 sekund, ventilem na přívodu suroviny se periodicky střídají kolony. Výsledné množství takto připravené kyseliny vinné bylo 39 kg (82 %).

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kontinuální způsob přípravy vinné kyseliny a krmných kvasnic pro živočišnou výrobu z vinných kvasničných kalů s použitím kolony naplněné katexovou pryskyřicí,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že

A. vodná suspenze vinných kvasničných kalů stoupá kolonou naplněnou katexovou pryskyřicí rychlostí, jež zajišťuje, aby se ionexová pryskyřice udržela ve fluidizované vrstvě, vinná kyselina a suspenze obsahující kvasnice se z kolony odvádí do zásobníku, z něhož se může podle potřeby určitá frakce recirkulovat zpět na dno kolony, nebo

B. vodná suspenze vinných kvasničných kalů stoupá kolonou naplněnou katexovou pryskyřicí průměrnou rychlostí, jež kolísá kolem rychlosti potřebné k tomu, aby udržela ionexovou pryskyřici ve kvazifluidizovaném stavu, již se dosahuje periodickým střídáním nižších a vyšších rychlostí než je rychlost potřebná k udržení pryskyřice ve fluidizovaném stavu, přičemž se suspenze vinné kyseliny a kvasnic opouštějící kolonu uvádí do zásobníku, z něhož se může podle potřeby část suspenze recyklovat na dno kolony a suspenze se odstředí a/nebo prochází kolonou naplněnou anexovou pryskyřicí, odpaří, krystalizuje, podle potřeby vysráží jako vinan vápenatý a výsledným produktem je vinná kyselina a pevná fáze obsahující kvasnice.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že vodná suspenze vinných kvasničných kalů prochází kolonou naplněnou katexovou pryskyřicí rychlostí $2,8 \cdot 10^{-3}$ až $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{sec} \cdot \text{m}^2$.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že vodná suspenze kvasničných kalů prochází kolonou

31.03.98

naplněnou katexovou pryskyřicí rychlostí, jež se periodicky střídá podle průtokového programu: nejméně 10 sekund 1 až 20 % nad a 5 až 30 sekund 1 až 20 % pod prahovou rychlostí fluidizace.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se periodické změny rychlosti proudění suroviny provádějí periodickým nastříkáváním recirkulované suroviny v podobě suspenze ze zásobníku obsahujícího suspenzi, která již prošla kolonou naplněnou ionexovou pryskyřicí.

5. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se suspenze ze zásobníku vede do odstředivky, pevná fáze se suší a po přidání běžně známých přísad se zpracuje na krmivo pro živočišnou výrobu obsahující kvasnice.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že roztok opouštějící odstředivku se zahustí a vinná kyselina se izoluje krystalizací.

7. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že roztok opouštějící odstředivku se uvádí do kolony naplněné anexovou pryskyřicí a vinná kyselina vázaná v koloně se posléze eluuje minerální kyselinou silnější než je kyselina vinná, načež se kyselina vinná z roztoku izoluje krystalizací.

8. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se suspenze ze zásobníku uvádí do kolony naplněné fluidizovanou nebo kvazifluidizovanou anexovou pryskyřicí.