



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211010

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 17 01 80
/21/ /PV 338-80/

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 04 83

(51) Int. Cl.³
C 07 C 59/245

(75)

Autor vynálezu

BŘEZINA VÍTĚZSLAV ing., BOHDANEČ, ČERNÝ OTAKAR ing. CSc.,
VALCHA JIŘÍ RNDr. CSc., ZAJÍČEK MILOSLAV, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy kyseliny jablečné potravinářské kvality

Příprava syntetické opticky neaktivní kyseliny jablečné potravinářské kvality, spočívající v hydrataci kyseliny maleinové, fumarové, popř. jejich směsí, a v následujícím čištění vodného roztoku kyseliny jablečné od zbytků kyseliny maleinové a fumarové katalytickou hydrogenací.

Vynález se týká přípravy syntetické, opticky neaktivní kyseliny jablečné potravinářské kvality, spočívající v hydrataci kyseliny maleinové, fumarové, popř. jejich směsí a následujícím čištění vodného roztoku kyseliny jablečné od zbytků kyseliny maleinové a fumarové.

Kyselina octová, citrónová, mléčná, vinná a jablečná jsou nejznámějšími acidulanty v potravinářském průmyslu.

Mezi potravinářské kyseliny se počítají také kyselina fumarová, jantarová a adipová, ale z důvodů menší rozpustnosti ve vodě jejich koncentrace v potravinářských výrobcích musí být nízká, aby po rozpuštění ve vodě nenastával zákal. Všechny uvedené kyseliny se vyskytují v přírodních materiálech, hlavně ovoci, ale z ekonomických důvodů se vyrábějí buď fermentačně nebo i synteticky.

Kyselina jablečná v opticky levotočivé formě se vyrábí fermentačně z fumaranu vápenatého za přítomnosti fumarázy. V poslední době byla zavedena i syntetická výroba opticky neaktivní kyseliny jablečné z kyseliny maleinové nebo fumarové. Největším problémem těchto výrob je však dosažení dostatečné čistoty, zvláště je-li kyselina jablečná určena pro potravinářské účely. Podle údajů Food Chemical Codex USA 1965 se v potravinářské kyselině jablečné připouští pouze stopy arsenu (ppm) a těžkých kovů, dále max. 0,05 % hm. kyseliny maleinové a max. 0,5 % hm. kyseliny fumarové. Vyšší obsah kyseliny maleinové se považuje již za toxický, vyšší obsah kyseliny fumarové již působí nežádoucí zákal v roztoků výrobků.

Příprava syntetické opticky neaktivní kyseliny jablečné je známa a provádí se hydratací kyseliny maleinové, fumarové nebo jejich směsí v koroziodolných autoklávech, zejména titanových. Ze vzniklé rovnovážné směsi kyselin se oddělí málo rozpustná kyselina fumarová, která se recykluje, a filtrát obsahující několik % kyseliny fumarové a maleinové v přebytku kyseliny jablečné se čistí různými postupy. Pro dosažení úrovně potravinářské čistoty byla navržena frakční krystalizace vodných roztoků nebo frakční srážení kyselin v nevodném prostředí, ale oba postupy jsou zatíženy nízkými výtěžky a složitostí zařízení a kontroly. Jiné postupy využívají iontoměničového čištění, při kterém se na slabě bazickém anexu zachytí silnější kyseliny nenasycené. Tento postup je velmi účinný, ale je zatížen neúměrným množstvím odpadních vod z neustálé regenerace anexových kolon. Vyčištěný vodný roztok kyseliny jablečné se dále známým způsobem zbaví těžkých kovů na silném kyselém katexu a kleruje aktivním uhlím před vakuovým odpařením na krystalickou kyselinu jablečnou.

Nyní byl nalezen způsob přípravy jablečné kyseliny potravinářské kvality tlakovou hydratací kyseliny maleinové, fumarové nebo jejich směsí, oddělením nerozpustné kyseliny fumarové ze vzniklého roztoku kyseliny jablečné o koncentraci 30 až 40 % hm., dále zahuštěním roztoku na koncentraci 50 až 60 % hm. a ochlazením, který podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že se po zahuštění získaný roztok kyseliny jablečné pro odstranění zbytků kyseliny fumarové a maleinové podrobí katalytické hydrogenaci při 20 až 30 °C, tlaku 0,2 až 1,0 MPa za přítomnosti katalyzátoru tvořeného paládiem na aktivním uhlí a výsledný roztok se po kleraci medicínalním aktivním uhlím a deionizací katexem odpaří do sucha při 40 až 60 °C a 7 až 10 kPa.

Je tedy podle tohoto vynálezu způsob čištění vodných roztoků kyseliny jablečné, vzniklých tlakovou hydratací kyseliny maleinové, fumarové nebo jejich směsí, založen na katalytické hydrogenaci zbytků nenasycených kyselin, tj. fumarové a maleinové, po snížení jejich obsahu na mez dělitelnosti krystalizací. Při hydrogenaci vzniká ekvivalentní množství kyseliny jantarové, jejíž rozpustnost ve vodě je vyšší než kyseliny fumarové (6,5 % hm. proti 0,5 % hm. při 20 °C), dále je netoxická a naopak fyziologicky přípustná jako jeden z typů potravinářských kyselin obsažených v přirozených potravinách. K hydrogenaci lze použít známých hydrogenačních katalyzátorů typu Rh, Ru, Pd na aktivním uhlí. Tyto

katalyzátory zhydrogenují totálně i stopy nenasycených kyselin již při teplotě místnosti a nízkém přetlaku vodíku. Takto získaný hydrogenát se dále zpracuje známým způsobem, tj. klerací aktivním uhlím a deionizací silně kyselým katexem a následným vakuovým odpařením do sucha na pevnou kyselinu jablečnou. Takto získaná kyselina obsahuje několik % hm. kyseliny jantarové, rozpouští se ve vodě čiře a je podle organoleptických zkoušek způsobitelná pro potravinářské použití.

Příklad provedení

Do litrového titanového autoklávu s mícháním bylo předloženo 243 g maleinanhydridu a 477 g vody. Po uzavření byla zavedena ochranná atmosféra dusíku a po vyhřátí na 180 °C provedena hydratace při tlaku 1 MPa po dobu 4 hodin.

Po ochlazení na teplotu místnosti bylo odfiltrováno 157 g vyloučené kyseliny fumarové o čísle kyselosti 915 mg KOH/g a 562 g filtrátu, který byl při 50 až 60 °C a tlaku 10 kPa zahuštěn na hmotnost 289,4 g. Po ochlazení na 10 °C bylo odfiltrováno dalších 3,9 g kyseliny fumarové od 285 g filtrátu obsahujícího 1,44 % hm. kyseliny maleinové a 0,6 % hm. kyseliny fumarové. Oba podíly kyseliny fumarové byly použity do další hydratace.

Do téhož autoklávu bylo předloženo 284 g filtrátu a doplněno na 500 ml vodou. Po přidávku 2 g katalyzátoru s obsahem 3 % Pd/akt. uhlí byl autokláv propláchnut dusíkem a po naplnění vodíkem provedena hydrogenace při 25 °C a tlaku 0,2 MPa po dobu 1 hodiny. Po skončení hydrogenaci byl katalyzátor odfiltrován k novému použití, k filtrátu přidáno 1,5 g medicínálního aktivního uhlí a 2 g silně kyselého katexu. Směs byla za míchání zahřívána 2 hodiny při 50 °C a pak filtrována. Filtrát byl odpařen do sucha při 50 až 60 °C, 10 kPa a získáno 144 g krystalické kyseliny jablečné, která měla číslo kyselosti 838 mg KOH/g, nulový obsah nenasycených kyselin podle polarografické analýzy a podle organoleptických zkoušek vyhověla potravinářským nárokům.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy kyseliny jablečné potravinářské kvality tlakovou hydratací kyseliny maleinové, fumarové nebo jejich směsí, oddělením nerozpustné kyseliny fumarové z vzniklého roztoku kyseliny jablečné o koncentraci 30 až 40 % hm., dále zahuštěním roztoku na koncentraci 50 až 60 % hm. a ochlazením, vyznačený tím, že se po zahuštění získaný roztok kyseliny jablečné pro odstranění zbytků kyseliny fumarové a maleinové podrobí katalytické hydrogenaci při 20 až 30 °C, tlaku 0,2 až 1,0 MPa za přítomnosti katalyzátoru tvořeného paládiem na aktivním uhlí a výsledný roztok se po kleraci medicínálním aktivním uhlím a deionizací katexem odpaří do sucha při 40 až 60 °C a 7 až 10 kPa.