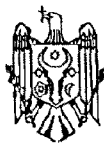




MD 524 Z 2013.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **524** ⁽¹³⁾ **Z**
(51) Int.Cl: *C12H 1/02* (2006.01)
C12G 3/00 (2006.01)
C01B 17/48 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

(21) Nr. depozit: s 2011 0158 (22) Data depozit: 2011.10.07	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2012.06.30, BOPI nr. 6/2012
(71) Solicitant: PRIDA Ivan, MD (72) Inventatori: PRIDA Ivan, MD; IALOVAIA Antonina, MD; KRAJEVSKAIA Alla, MD (73) Titular: PRIDA Ivan, MD	

(54) **Procedeu de eliminare a anhidridei sulfuroase din distilatul alcoolic**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la industria vinicolă, în
special la un procedeu de eliminare a anhi-
dridei sulfuroase din diverse distilate alcoolice.

Procedeu, conform invenției, include tra-
tarea distilatului alcoolic cu peroxid de
hidrogen în cantitate necesară pentru oxidarea

2
anhidridei sulfuroase, menținerea distilatului,
5 introducerea carbonatului sau hidroxidului de
calciu în cantitate corespunzătoare cantității de
anhidridă sulfuroasă oxidată, repaosul și
10 eliminarea precipitatului format.

Revendicări: 2

MD 524 Z 2013.01.31

(54) Process for sulfur sulphurous anhydride from alcoholic distillate

(57) Abstract:

1
The invention relates to the wine industry,
in particular to a process for sulphurous
anhydride removal from different alcoholic
distillates.

The process, according to the invention,
includes the treatment of alcoholic distillate
with hydrogen peroxide in an amount

2
necessary for the oxidation of sulphurous
anhydride, ageing of distillate, introduction of
calcium carbonate or hydroxide in an amount
corresponding to the amount of oxidized
sulphurous anhydride, repose and removal of
the formed precipitate.

Claims: 2

(54) Способ удаления сернистого ангидрида из спиртового дистиллята

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к винодель-
ческой промышленности, в частности к
способу удаления сернистого ангидрида из
разных спиртовых дистиллятов.

Способ, согласно изобретению, вклю-
чает обработку спиртового дистиллята
перекисью водорода в количестве необхо-

2
димом для окисления сернистого ангид-
рида, выдержку дистиллята, внесение кар-
боната или гидроксида кальция в коли-
честве соответствующем количеству окис-
ленного сернистого ангидрида, отдых и
удаление образовавшегося осадка.

П. формулы: 2

Descriere:

Invenția se referă la industria vinicolă, în special la un procedeu de eliminare a anhidridei sulfuroase din diverse distilate alcoolice.

5 Este cunoscut procedeul de tratare a distilatelor cu conținut excesiv de anhidridă sulfuroasă cu oxid de calciu, care permite pe lângă eliminarea acesteia și corectarea în mare măsură a proprietăților organoleptice ale distilatelor tratate [1].

Dezavantajul de bază al acestui procedeu este folosirea unui reagent destul de specific, care necesită măsuri sporite de precauție atât la păstrarea lui, cât și la utilizare.

10 Cea mai apropiată soluție este procedeul de eliminare a anhidridei sulfuroase din distilatul de vin, care prevede introducerea în distilat a carbonatului sau oxidului de calciu în exces, agitarea și eliminarea precipitatului format [2].

Procedeul cunoscut este simplu, iar reagenții folosiți sunt accesibili și ieftini. Neajunsurile principale al acestui procedeu sunt durata lui mare și necesitatea efectuării a catorva prelucrări succesive în cazul eliminării cantităților considerabile de anhidridă sulfuroasă din distilatele cu conținut sporit de aldehide, cu care anhidrida sulfuroasă este în mare măsură legată. Descompunerea acestor compuși fiind lentă și reversibilă depinde primordial atât de concentrația anhidridei și aldehydelor, cât și de aciditatea activă (pH) a distilatelor. Neajunsul procedeuului cunoscut este efectuarea lui în condiții neoptimale, la o aciditate activă scăzută (în mediul bazic la $\text{pH} > 7$), în care viteza de eliberare a anhidridei din compușii ei inerți este mică și practic incompletă. Mai mult ca atât, anhidrida sulfuroasă este eliminată sub formă de sulfid de calciu, care posedă un precipitat voluminos și ușor agitabil.

Problema pe care o soluționează invenția propusă este diminuarea termenului de tratare a distilatelor alcoolice și a pierderilor.

25 Problema este soluționată prin aceea că procedeul, conform invenției, include tratarea distilatului cu peroxid de hidrogen în cantitate necesară pentru oxidarea anhidridei sulfuroase, menținerea distilatului, introducerea carbonatului sau hidroxidului de calciu în cantitate corespunzătoare cantității de anhidridă sulfuroasă oxidată, repaosul și eliminarea precipitatului format.

30 Se utilizează peroxid de hidrogen de 2...5%, iar menținerea se efectuează în decurs de cel puțin 6 ore, de preferință 24...48 ore.

Rezultatul tehnic al invenției se atinge prin aceea că anhidrida sulfuroasă din distilate, care se află în formă liberă și legată (principal cu aldehidele), este oxidată cu soluție de peroxid de hidrogen în anhidridă sulfurică, care în distilat (soluție apoasă) se transformă în acid sulfuric. Procesul de oxidare a anhidridei sulfuroase este efectuat la un nivel sporit al acidității active ($\text{pH} < 3$), fapt ce favorizează distrugerea rapidă și completă a compușilor aldehidelor cu anhidridă sulfuroasă și păstrarea intactă a altor compuși vulnerabili (ușor oxidabili). Acidul sulfuric din distilate este eliminat prin tratarea lor cu carbonat sau oxid de calciu, în rezultat se formează sulfatul de calciu (care este cu mult mai insolubil decât sulfidul de calciu) care se precipită repede cu formarea unui sediment compact.

40 Esența invenției propuse constă în tratarea distilatelor cu carbonat sau oxid de calciu după adăugarea în ele a soluției de peroxid de hidrogen în cantitatea necesară oxidării anhidridei sulfuroase.

Rezultatul tehnic al invenției, și anume diminuarea termenului de tratare și micșorarea pierderilor, se obține datorită efectuării procesului în condiții optime pentru distrugerea compușilor dintre aldehide și anhidrida sulfuroasă (diminuarea considerabilă a termenelor de 45 tratare și posibilitatea eliminării ulterioare mai completă) cu formarea acidului sulfuric, care este eliminat sub formă de precipitat compact de sulfat de calciu (cu o solubilitate mai mică și cu un volum mai mic decât sulfidul de calciu, compusul din procedeul analog).

50 Tratarea distilatelor alcoolice, în scopul eliminării anhidridei sulfuroase, cu peroxid de hidrogen urmată de adăugarea carbonatului sau oxidului de calciu, permite gestionarea pe lângă efectele chimice cunoscute și evidente a unor efecte fizico-chimice noi, legate de viteza și plinătatea distrugerii compușilor dintre aldehide și anhidrida sulfuroasă, precum și de solubilitatea și volumul precipitatului format.

55 Pentru efectuarea acestui procedeu poate fi folosit echipamentul standard, utilizat în industria vinicolă pentru păstrarea și tratarea distilatelor alcoolice (vase, pompe, agitatoare, furtunuri etc.).

Procedeul propus este efectuat în modul următor.

Distilatul alcoolic, obținut de regulă la prelucrarea materiei prime nestandarde și/ori de calitate redusă (distilat din vin de struguri, din mere, din produsele secundare ale vinificației etc.), este supus analizelor fizico-chimice și organoleptice cu determinarea proprietăților lui corespunzătoare documentației normative în vigoare.

- 5 Dozele de peroxid de hidrogen sunt determinate în dependență de concentrația anhidridei sulfuroase totale, prin testări de laborator. În calitate de doză minimă este acceptată doza stoichiometrică, necesară pentru oxidarea totală a anhidridei sulfuroase din distilatul alcoolic testat. Pasul de creștere a dozelor este, de preferință, de 0,2 din doza minimă. Pentru testare este folosită, de preferință, soluția de 1% de peroxid, care este introdusă în flux sau în porții
- 10 în distilate la omogenizarea lor intensivă. Concentrația de anhidridă sulfuroasă în distilatele tratate se determină după cel puțin 6 ore de la introducerea în ele a ultimei porții de peroxid.

Doza optimală pentru tratare industrială este determinată ca cea suficientă pentru diminuarea concentrației de anhidridă sulfuroasă până la concentrațiile admise din documentele normative în vigoare.

- 15 Tratarea industrială a distilatelor cu peroxid este efectuată de preferință prin introducerea lentă a soluției de peroxid de 2...5% în fluxul distilatului.

Distilatele, tratate cu peroxid, sunt testate după 24...48 ore de repaus. La atingerea concentrației preconizate a anhidridei sulfuroase este administrat carbonatul sau hidroxidul de calciu în dozele prealabil determinate pe baza testelor de laborator.

- 20 În calitate de doză minimă folosită la testări este luată doza stoichiometrică, corespunzătoare cantității de anhidridă sulfuroasă oxidată în distilatul alcoolic. Pasul de creștere a dozelor este, de preferință, de 0,2 din doza minimă. Doza optimală pentru tratare industrială este stabilită aceea, care permite obținerea distilatului alcoolic cu aciditate activă balansată (pH 3,4...3,8), concentrație de calciu minimă și proprietăți organoleptice
- 25 satisfăcătoare.

Cantitatea de hidroxid sau carbonat de calciu, calculată după dozele determinate în prealabil în laborator, este introdusă treptat în volumul distilatului alcoolic, care este omogenizat intens.

- 30 După odihna distilatului tratat cu formarea și sedimentarea precipitatului, el este separat printr-o metodă cunoscută, de exemplu prin decantare. Distilatul tratat este supus testărilor necesare pentru a stabili corespunderea față de cerințele documentelor normative în vigoare, dirijat la păstrare, maturare și/ori fabricarea băuturilor alcoolice tari.

Exemplul 1

- 35 După distilarea unei partide de vin alterat s-au obținut 1200 dal de distilat de vin cu tăria de 67% vol. Testările fizico-chimice și organoleptice au arătat necorespunderea lui documentelor normative în vigoare după concentrația anhidridei sulfuroase, aceasta fiind egală cu 150 mg/dm³.

Testările de laborator au permis determinarea dozei optime de peroxid de hidrogen pentru oxidarea anhidridei sulfuroase egală cu 65 mg/dm³ (în peroxid absolut).

- 40 Cantitatea calculată de peroxid de hidrogen (2,34 kg la concentrația de 33%) a fost diluată cu apă dedurizată până la concentrația de 3,3% și introdusă în tot distilatul în procesul recirculării lui din vasul de păstrare în decurs de 2 ore.

- 45 Prealabil în mostra distilatului tratat cu peroxid a fost determinată doza de carbonat de calciu, necesară pentru eliminarea în precipitat a acidului sulfuric format, egală cu 190 mg/dm³.

Cantitatea calculată de carbonat de calciu (sub formă de praf) 2280 g a fost introdusă în distilat cu o omogenizare intensivă în decurs de 3 ore, după care el a fost lăsat pentru formarea sedimentului.

- 50 După limpezire, care a durat 3 zile, distilatul a fost separat de sedimentul format și supus din nou testărilor. În calitate de probă de control de laborator a fost folosit distilatul tratat conform procedurii analog [2]. Rezultatele testării distilatului tratat cu soluție de peroxid de hidrogen și carbonat de calciu sub formă de praf sunt sistematizate în tabelul 1.

Tabelul 1

Indicii și parametrii distilatelor și procesului	Până la tratare	După tratare conform procedurii	
		propus	cunoscut
Concentrația alcoolică, % vol.	67	67,0	66,8
Concentrația anhidridei sulfuroase, mg/dm ³	150	15	26
Concentrația calciului, mg/dm ³	2	5	15
Pierderile de alcool, %	-	0,32	0,54
Durata procesului, zile	-	4	7

Exemplul 2

- 5 După distilarea unei partide de vin sec sulfat s-au obținut 2000 dal de distilat de vin cu tăria de 66,8% vol. și concentrația anhidridei sulfuroase egală cu 80 mg/dm³.

Testările de laborator au permis determinarea dozei optime de peroxid de hidrogen pentru oxidarea anhidridei sulfuroase (acidului sulfuros) egală cu 33 mg/dm³ (în peroxid absolut).

- 10 Cantitatea calculată de peroxid de hidrogen (2,0 kg la concentrația de 33%) a fost diluată cu apă dedurizată până la concentrația de 4,1% și introdusă în tot distilatul în procesul recirculării lui din vasul de păstrare în decurs de 3 ore.

- 15 Prealabil în mostra distilatului tratat cu peroxid a fost determinată doza de hidroxid de calciu, necesară pentru eliminarea în precipitat a acidului sulfuric format, egală cu 80 mg/dm³.

Cantitatea calculată de hidroxid de calciu (sub formă de var stins în praf) 1,6 kg a fost introdusă în distilat cu o omogenizare intensivă în decurs de 3 ore, după care el a fost lăsat pentru formarea sedimentului. După limpezire, care a durat 4 zile, distilatul a fost separat de sedimentul format și supus din nou testărilor.

- 20 În calitate de probă de control a fost folosit distilatul tratat conform procedurii analog [2]. Rezultatele testării distilatului tratat cu soluție de peroxid de hidrogen și carbonat de calciu sub formă de praf sunt sistematizate în tabelul 2.

Tabelul 2

25

Indicii și parametrii distilatelor și procesului	Până la tratare	După tratare conform procedurii	
		propus	cunoscut
Concentrația alcoolică, % vol.	66,8	66,3	66,2
Concentrația acidului sulfuros, mg/dm ³	80	10	30
Concentrația calciului, mg/dm ³	-	3	8
Pierderile de alcool, %		0,19	0,46
Durata procesului, zile		5	10

Exemplul 3

- 30 După distilarea unei partide de vin sec roșu s-au obținut 1000 dal de alcool de vin cu tăria 69,0% vol. având concentrația anhidridei sulfuroase (acidului sulfuros) de 40 mg/dm³ necorespunzătoare documentelor normative în vigoare.

Doza optimă de peroxid de hidrogen pentru oxidarea anhidridei sulfuroase (acidului sulfuros), determinată prealabil în laborator, este egală cu 14 mg/dm³ (în peroxid absolut).

- 35 Cantitatea calculată de peroxid de hidrogen (420 g la concentrația de 33%) a fost diluată cu apă dedurizată până la concentrația de 2,9% și introdusă în tot distilatul în procesul recirculării lui din vasul de păstrare în decurs de 1,5 ore.

Doza optimă de hidroxid de calciu, necesară pentru eliminarea în precipitat a acidului sulfuric format, a fost determinată în laborator, fiind de 32,5 mg/dm³.

- 40 Cantitatea calculată de hidroxid de calciu 325 g (sub formă de suspensie a varului stins 1:10) a fost introdusă în distilat cu o omogenizare intensivă în decurs de 3 ore, după care el a fost lăsat pentru formarea sedimentului.

După limpezire, care a durat 2 zile, distilatul a fost separat de sedimentul format și supus din nou testărilor.

În calitate de probă de control de laborator a fost folosit distilatul tratat conform procedurii analog [2]. Rezultatele testării distilatului tratat cu soluție de peroxid de hidrogen și carbonat de calciu sub formă de praf sunt sistematizate în tabelul 3.

5

Tabelul 3

Indicii și parametrii distilatelor și procesului	Până la tratare	După tratare conform procedurii	
		propus	cunoscut
Concentrația alcoolică, % vol.	69,0	68,7	68,7
Concentrația acidului sulfuros, mg/dm ³	40	4	12
Concentrația calciului, mg/dm ³	-	3	7
Pierderile de alcool, %		0,25	0,6
Durata procesului, zile		3	5

Exemplele ilustrează posibilitatea fabricării distilatelor alcoolice calitative și cu pierderi minime prin procedeul conform invenției, cu obținerea efectului pozitiv preconizat.

10

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. MD 2500 F1 2004.0731
2. MD 3014 F1 2006.03.31

(57) Revendicări:

1. Procedeul de eliminare a anhidridei sulfuroase din distilatul alcoolic care include tratarea acestuia cu peroxid de hidrogen în cantitate necesară pentru oxidarea anhidridei sulfuroase, menținerea distilatului, introducerea carbonatului sau hidroxidului de calciu în cantitate corespunzătoare cantității de anhidridă sulfuroasă oxidată, repaosul și eliminarea precipitatului format.
2. Procedeul, conform revendicării 1, în care se utilizează peroxid de hidrogen de 2...5%, iar menținerea se efectuează în decurs de cel puțin 6 ore, de preferință 24...48 ore.

Director Departament:

GUȘAN Ala

Examinator:

COLESNIC Inesa

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii	
(21) Nr. depozit: s 2011 0158	(32) Data de prioritate recunoscută:
(22) Data depozit: 2011.10.07	Raport de documentare internațională: ☐ da
(54) Titlul: Procedeu de eliminare a anhidridei sulfuroase din distilatele alcoolice	
(71) Solicitant: PRIDA Ivan, MD	
(51) (Int.Cl): Int.Cl: C12H 1/02 (2006.01) C12G 3/00 (2006.01) C01B 17/48 (2006.01)	
II. Condiții de unitate a invenției:	X satisface ☐ nu satisface
Note:	
III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere	
Note:	X satisface ☐ nu satisface
IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare)	
MD (Documentare Invenții (inclusiv cereri nepublicate)) - Int.Cl: C12H 1/02 (2006.01) C12G 3/00 (2006.01) C01B 17/48 (2006.01) anhidridă sulfuroasă, peroxid de hidrogen, carbonat de calciu, hidroxid de calciu	
EA, CIS (Eapatis) – Int.Cl: C12H 1/02 (2006.01) C12G 3/00 (2006.01) C01B 17/48 (2006.01) сернистый ангидрид, перекись водорода, карбонат кальция, гидроксид кальция	
SU – Int.Cl: C12H 1/02 (2006.01) C12G 3/00 (2006.01) C01B 17/48 (2006.01) сернистый ангидрид, перекись водорода, карбонат кальция, гидроксид кальция	
V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate	

VI. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
D	MD 2500 F1 2004.0731	1
C	MD 3014 F1 2006.03.31	1
* categoriile speciale ale documentelor citate:		
A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția	
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată	
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet	
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție	
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete	
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri	
Data finalizării documentării 2012.03.02		
Examinator COLESNIC Inesa		