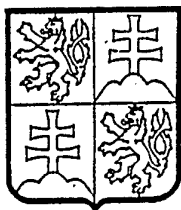


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu :

276 959

(21) Číslo přihlášky : 6211-88

(22) Přihlášeno : 19.09.88

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 07 C 59/08

C 12 P 7/56

(40) Zveřejněno : 17.06.92

(47) Uděleno : 24.08.92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 14.10.92

(73) Majitel patentu : Šepitka Andrej ing. CSc., Bratislava, CS;
Šepitková Judita RNDr. CSc., Bratislava, CS

(72) Původce vynálezu : Šepitka Andrej ing. CSc., Bratislava, CS;
Šepitková Judita RNDr. CSc., Bratislava, CS

(54) Název vynálezu : Spůsob výroby kyseliny mléčnéj

(57) Anotace :

Představuje bezodpadovou technologii využí-
vající esterifikaci uskutočňovanou prefuko-
vaním tenké vrstvy technického medzipro-
duktu parami metanolu. Kyselina mléčná sa
připravuje z kvasné zářary vznikající
kvašením z těžké řřavy, roztoků glukózy
alebo melasy. Kvasná zářara sa počas kvase-
nia neutralizuje čřpavkovou vodou, alebo
hydroxidom draselným, potom sa zahustí,
rozloží kyselinou sírovou na síran amonný,
alebo draselný a kyselinu mléčnu. Kyselina
mléčná sa egalizuje metanolom v pomere
1 : 1. Potom sa zohřeje, dekantuje, odstře-
dí a následne sa podrobí esterifikácii.
Vznikající esterifikační produkt sa dále
rektifikacíou rozdelí na metanol a metyl-
laktát, ktorý sa hydrolyzuje vodou. Vznika-
júca kyselina mléčná sa zahustí na potreb-
nú koncentraciu.

Spôsob výroby kyseliny mliečnej

Oblasť techniky

Vynález se týká spôsobu výroby kyseliny mliečnej s vysokou čistotou produktu bezodpadovou technológiou a s vysokým výťažkom.

Doterajší stav techniky

Kyselina mliečna sa vyrába fermentačnou technológiou z rôznych sacharidických látok ako je glukóza a sacharóza. Ako vstupné suroviny sa preto môžu používať napríklad škrob, melasa, surový cukor, ťažká štava, vycukornená melasa a podobne. Vzhľadom na kvalitu kvasných alebo vykvasených zápar, ktoré sa z nich následne pripravujú je však faktické používanie týchto látok obmedzené.

Výhodnejšie je vychádzať z pomerne čistej suroviny, avšak ani v tomto prípade sa rozložením vykvasenej zápary nezíska produkt o dostatočne vysokej čistote a aj pri použití čistých substrátov ostáva v kyseline mliečnej značnejšie množstvo balastných látok z pridaných živín, neprekvaseného cukru, ktoré je treba následne odstrániť.

Na izoláciu kyseliny mliečnej z vykvasenej zápary, kde sa nachádza vo forme vápenatej soli, sa doteraz používa spôsob kryštalizácie mliečnanu vápenatého. Vykvasená zápara sa zohrieva pri teplote okolo 80 °C za súčasného pridávania vápenného mlieka na vyčírenie. Vyčírená a zahustená zápara sa podrobí kryštalizácii a afinácii mliečnanu vápenatého, ktorý je pomerne dobre rozpustný v studenej vode v pomere 1 : 20, čo zapríčiňuje nízke kryštalizačné a afinačné výťažky. Celkový výťažok kvasný a izolačný pri tomto spôsobe nepresahuje 30 %, čo bolo podnetom hľadania iných izolačných spôsobov.

Jednotlivé dielčie výťažky pri výrobe potravinárskej kyseliny mliečnej z melasy kryštalizáciou mliečnanu vápenatého sa môžu rozdeliť nasledovne:

kvasný výťažok	78 až 90 % (zistený)
výťažok pri čírení, filtrácii a zahusťovaní	90 % (odhad)
kryštalizačný výťažok	61 % (zistený)
afinačný výťažok	79 % (zistený)
výťažok pri rozklade	95 % (odhad)
výťažok pri zahusťovaní a filtrácii	95 % (odhad)
plnenie a manipulácia pri expedícii	98 % (odhad)
celkový výťažok spolu	<u>30 %</u>

Výťažok pri kryštalizácii a afinácii spolu pod 50 %.

Skutočnosť, že najnižší výťažok sa dosahuje pri kryštalizácii a afinácii pod 50 %, bolo popudom pre hľadanie schodnejších ciest izolácie a čistenia kyseliny mliečnej z vykvasených zápar, ako napríklad extrakcie, destilácie vodnou parou, esterifikácie a podobne, ktoré by nahradili stratovú kryštalizáciu. Extrakcia

za použitia etyléteru a etylacetátu sa ukázali nevýhodné v tom, že extrakcia nie je selektívna a pri extrakcii popri kyseline mliečnej prechádzajú aj iné látky. Extrakcia etyléterom má nevýhodu aj z bezpečnostného hľadiska.

Jednorázová destilácia vodnou parou technickej kyseliny mliečnej sa taktiež ukázala ako nevhodná pre jej izoláciu. Tento spôsob nie je efektívny ani pri destilácii surovej kyseliny mliečnej vyrobenej z glukózy. Dáva pomerne málo kvalitnú kyselinu a veľa kyseliny mliečnej sa behom destilácie rozloží. Pri jednorázovej destilácii vodnou parou aj za vákua môže kyselina mliečna tvoriť kyseliny laktylmliečne, ktoré vodnou parou nededilujú a ostávajú na dne destilačného kotla. Toto je hlavnou príčinou nízkych výťažkov pri jednorázovej destilácii.

Podobne ani jednorázová esterifikácia technickej kyseliny mliečnej metanolom (Z. Ostrovský, A. Šepitka), ani kontinuálna esterifikácia kyseliny mliečnej metanolom v kolóne s výplňou (V. Hummel) nedali uspokojivé výsledky, nakoľko balastné látky zanášajú esterifikačný kotlík a esterifikačnú kolónu s výplňou.

Nedostatky popísaných spôsobov do značnej miery odstraňuje esterifikácia kyseliny mliečnej metanolom z filmu (čsl. patent č. 104 398).

Pri tejto technológii je potrebné dodržať zásadu, že rýchlosť stekania kyseliny mliečnej po sieťkách musí byť v hraniciach rýchlosti esterifikácie, pričom technológia má viaceré prednosti:

1. Prípadné balastné látky sieťky nezanášajú, ale postupne stekajú na dno esterifikačnej kolóny.
2. Esterifikácia sa môže vykonávať kontinuálne.
3. Sklonom sieťok ako aj ich počtom sa dá vhodne regulovať rýchlosť toku a dobu toku roztoku kyseliny mliečnej po sieťkách a tým aj dokonalý prestup parami metanolu, čo zaručuje vysoký výťažok na jednej sieťke nad 80 %.
4. Pri použití nadmerného množstva pár metanolu reakcia esterifikácie, ktorá je reakciou druhého poriadku, stáva sa reakciou prvého poriadku, pričom rýchlosť reakcie je už závislá iba od koncentrácie kyseliny mliečnej. Keďže koncentrácia kyseliny mliečnej počas jej prechodu cez reakčnú zónu sa mení od počiatočnej ku koncentrácii nulovej, vládne v reakčnej zóne určitá stredná konštantná rýchlosť esterifikácie, ktorej možno prispôsobiť rýchlosť toku.
5. Veľká reakčná plocha, ktorú poskytujú sieťky, umožňuje rýchle odparovanie vznikajúcich reakčných produktov, čo porušuje reakčnú rovnováhu, a tak napomáha ďalšej tvorbe žiadaného produktu.
6. Pri izolácii esterifikáciou technickej kyseliny mliečnej metanolom z filmu možno získať vysoko nad 80 % výťažok, čo doterajšie spôsoby izolácie neumožňovali.

Podstata vynálezu

Podstata spôsobu výroby kyseliny mliečnej a jej solí z kvasnej zápsy pripravenej z ťažkej šťavy, melasy, glukózy alebo surového cukru bezodpadovou technológiou využívajúcou esterifikáciu

z filmu parami metanolu spočíva v tom, že sa najprv kvasná zápara počas kvasenia neutralizuje čpavkovou vodou, alebo hydroxidom draselným, potom sa zahustí, rozloží kyselinou sírovou na síran amonný, alebo draselný a kyselinu mliečnu, ktorá sa egalizuje metanolom v pomere 1 : 1. Potom sa zohreje, dekantuje, odstredí a následne podrobí esterifikácii z filmu. Vznikajúci esterifikačný produkt sa ďalej rektifikáciou rozdelí na metanol a metyllaktát, ktorý sa hydrolyzuje vodou. Vznikajúca kyselina mliečna sa zahustí na potrebnú koncentráciu.

Spôsobom podľa vynálezu získa sa kyselina mliečna o čistote 100, vhodná pre farmaceutické, chemické, plastické, potravinárske, technické a iné účely.

Technológia výroby je prakticky bezodpadová, metanol a voda recirkulujú a všetky produkty a medziprodukty sú v tekutom stave a sú využiteľné; síran amonný ako hnojivo.

Príklad uskutočnenia vynálezu

Príklad

Vykvasená zápara sa pripravila z ťažkej šťavy. Kvasenie prebiehalo pri 50 °C za použitia *Lactobacillus delbrückii*. Vznikajúca kyselina mliečna sa neutralizovala čpavkovou vodou na pH 6,0 až 6,5. Po vykvasení a zahutnení vykvasenej zápary sa táto rozložila kyselinou sírovou na kyselinu mliečnu a síran amonný. Takto vzniknutá technická kyselina mliečna o koncentrácii 50 až 60 % sa egalizovala metanolom v pomere 1 : 1. Po odstránení vypadnutého síranu amonného egalizačná zmes sa kontinuálne esterifikovala metanolom z filmu, tvoriaceho sa na kónických sieťkach v kolóne prefukovaním parami metanolu. Metanol sa od esterifikačnej zmesi oddelil v rektifikačnej kolóne a viedol znovu na egalizáciu a esterifikáciu z filmu. Spotreba metanolu sa prejavila iba vo forme strát, napríklad pod 0,1 %. Po hydrolyze metylesteru kyseliny mliečnej sa kyselina mliečna zahustila a kondenzáty zo zahusťovania sa použili na riedenie ťažkej šťavy na sladkú záparu. Tento spôsob je uvedený na schéme 1.

Keďže všetky produkty a medziprodukty boli v tekutom stave, mnoho tepelnej energie sa môže rekuperovať. Prevádzkové teploty sa pohybujú okolo 100 °C, takže aj disipácia tepelnej energie je minimálna.

Hydrolyzou esterifikačnej zmesi sa získa kyselina mliečna vhodná na účely farmaceutické, chemické, plastické, potravinárske, koželužné a iné.

Zariadenie z filmu môže pracovať aj v iných prípadoch, najmä tam, kde ide o chemickú alebo fyzikálnu interakciu, ako je esterifikácia, destilácia vodnou parou, dezodorizácia, hydrogenácia, absorpcia, neutralizácia a podobne, čo sa môže uplatniť pri riešení ekologických problémov.

P A T E N T O V É N Á R O K Ý

Spôsob výroby kyseliny mliečnej z kvasnej zápary pripravenej z ťažkej šťavy, alebo roztokov glukózy, prípadne melasy, bezodpadovou technológiou využívajúcou esterifikáciu uskutočňovanú prefukovaním tenkej vrstvy technického medziproduktu parami metanolu a následnú hydrolýzu, vyznačený tým, že sa najprv kvasná zápara počas kvasenia neutralizuje čpavkovou vodou, alebo hydroxidom draselným, potom sa zahustí, rozloží kyselinou sírovou na síran amonný, alebo draselný a kyselinu mliečnu, ktorá sa egalizuje metanolom v pomere 1 : 1, zohreje, dekantuje, odstredí a následne podrobí esterifikácii, vznikajúci esterifikačný produkt sa ďalej rektifikáciou rozdelí na metanol a metyllaktát, ktorý sa hydrolyzuje vodou a vznikajúca kyselina mliečna sa zahustí na potrebnú koncentráciu.

Konec dokumentu