



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Kl. 12c, 1

Zgłoszono: 14. IV. 1962 (P 98 699)

Pierwszeństwo: 20. VI. 1961 Francja

MKP B 01 d 11/04

Opublikowano: 3. I. 1966

CZYTELNICZNA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: Les Usines de Melle, Melle (Francja)

Sposób ekstrahowania roztworów wodnych organicznych kwasów otrzymanych przez fermentację

1

Ekstrakcja rozpuszczalnikami kwasów organicznych takich jak na przykład kwas cytrynowy, itakonowy, mlekowy lub fumarowy, otrzymywanych przez fermentację substancji zawierającej cukier, jest na ogół trudna do zrealizowania z powodu trudności doboru odpowiedniego rozpuszczalnika, o dużej selektywności i o wysokim współczynniku podziału. W przypadku ekstrakcji kwasu cytrynowego jako rozpuszczalnik badano II-rzędowy butanol (francuski opis patentowy nr 1.211.066).

Podczas poszukiwań rozpuszczalnika, który wykazywałby co najmniej współczynnik podziału II-rzędowego butanolu i lepszą od butanolu selektywność stwierdzono, że rozpuszczalnik składający się z fosforanu trój-n-butyłu z małą ilością dodatkowego rozpuszczalnika, posiadającego mniejszą gęstość od fosforanu trój-n-butyłu (korzystnie gęstość 0,6—0,85) oraz mniejszą rozpuszczalność w wodzie, spełnia te warunki, jest chemicznie obojętny w warunkach ekstrakcji wobec ekstrahowanych kwasów, ma bardzo małą lotność i stanowi wobec tego rozpuszczalnik odpowiadający stawianym wymaganiom.

Korzystnym dodatkowym rozpuszczalnikiem okazały się węglowodory lub mieszaniny węglowodórów (benzyna lakowa, nafta) etery, na przykład eter dwu-n-butyłowy, estry jak octan-n-butyłu i ketony na przykład metyloizobutyloketon.

2

Na ogół stosuje się korzystnie 5—30 części objętościowych dodatkowego rozpuszczalnika na 100 części objętościowych fosforanu trój-n-butyłu.

Ekstrakcję sposobem według wynalazku prowadzi się w następujący sposób: wodny roztwór kwasu, który ma być ekstrahowany, wprowadza się przeciwprądowo w sposób ciągły w zetknięcie z rozpuszczalnikiem i otrzymuje się ekstrakt stanowiący roztwór kwasu w rozpuszczalniku. Ekstrakt ten przemywa się wodą; również metodą ciągłą w przeciwprądzie. Znajdujący się w ekstrakcie kwas przechodzi do wody i otrzymuje się oczyszczony roztwór kwasu, stanowiący w końcowym stadium ekstrakcji wodny wyciąg kwasu. Uwolniony od kwasu rozpuszczalnik zawraca się z powrotem do ekstrakcji, podczas gdy wodny wyciąg poddaje się zateżeniu i krystalizacji lub innej operacji pozwalającej na odzyskanie kwasu w stanie czystym.

Współczynnik podziału, który określa się w tym przypadku stosunkiem stężenia kwasu (w g/litr) w ekstrakcie do stężenia kwasu (w g/litr) w wodnej warstwie, jest zależny od stężenia kwasu w warstwie wodnej i od temperatury. Zależność ta jest bardziej wyraźna dla rozpuszczalnika stosowanego w sposobie według wynalazku, niż dla innych rozpuszczalników na przykład II-rzędowego butanolu. Te dające się regulować zmiany współczynnika podziału pozwalają na odpowiednie prowadzenie

ekstrakcji, czego nie można osiągnąć za pomocą zwykle stosowanych rozpuszczalników.

I tak na przykład rozpuszczalnik składający się z 9 części objętościowych fosforanu trój-n-butylu i 1 części objętościowej eteru dwubutylowego wy-

kazuje dla wodnego czystego roztworu kwasu cytrynowego, zależne od stężenia kwasu i temperatury, następujące współczynniki podziału (stężenie kwasu w g jednowodzianu kwasu cytrynowego wyrażone każdorazowo jako 1):

Tablica I

Stężenie kwasu w warstwie wodnej g/litr	Temperatura						
	14°C	25°C	32°C	38°C	45°C	52°C	75°C
10	2,0	1,3	1,0	0,9	0,7	0,6	0,40
20	1,5	1,2	0,95	0,8	0,65	0,55	0,39
30	1,3	1,08	0,9	0,78	0,62	0,50	0,38
40	1,2	0,95	0,82	0,70	0,61	0,49	0,36
50	1,08	0,90	0,78	0,66	0,60	0,48	0,34
100	0,73	0,65	0,57	0,50	0,47	0,38	0,30
150	0,62	0,58	0,47	0,42	0,37	0,33	0,28
200	0,52	0,46	0,42	0,39	0,36	0,31	0,26
250	0,48	0,42	0,38	0,36	0,34	0,30	0,25

Z tablicy wynika, że dla otrzymania stężonego, wodnego wyciągu końcowego, należy ekstrakcję wodną prowadzić w wyższej temperaturze niż ekstrakcję rozpuszczalnikami. Korzystnie ekstrakcję rozpuszczalnikami prowadzi się w temperaturze 10–30°C, a ekstrakcję wodą w 70–95°C.

W podobny sposób można prowadzić ekstrakcję innych kwasów, na przykład kwasu itakonowego, mlekowego itd. Dla kwasu itakonowego, tablica II podaje w zależności od stężenia kwasu itakonowego i od temperatury zmiany współczynnika podziału przy użyciu rozpuszczalnika składającego się z 9 części objętościowych fosforanu trój-n-butylu i 1 części objętościowej benzyny lakowej, w przypadku traktowania nim wodnego roztworu kwasu.

Tablica II

Stężenie kwasu w warstwie wodnej w g/litr	Temperatura:				
	15°C	25°C	30°C	40°C	50°C
5	11	9,0	7,0	5,0	2,1
10	7	6,0	5,2	4,0	2,0
20	4,55	4,25	3,9	3,25	1,9
30	3,85	3,4	3,1	2,8	1,8
40	3,1	2,8	2,7	2,5	1,7
50	2,7	2,5	2,4	2,2	1,6
80	1,97	1,88	1,82	1,75	1,30

W otrzymywanych przez fermentację roztworach kwasów organicznych, kwasy są przynajmniej częściowo w stanie związanym zwłaszcza w postaci soli. Dlatego jest celowym przed rozpoczęciem ekstrakcji uwolnić kwasy z tych związków przez dodanie mocnego kwasu mineralnego do roztworu poddawanej ekstrakcji. W przy-

padku ekstrakcji kwasu cytrynowego z roztworu otrzymanego z melasy przefermentowanej za pomocą odpowiedniej grzybni pleśni, wartość pH roztworu uwolnionego od grzybni i ewentualnie kwasu szczawiowegostawia się korzystnie na 1,6–1,8.

Roztwory kwasów organicznych, na przykład otrzymywany z fermentacji melasy roztwór kwasu cytrynowego, zawierają aminokwasy i różne kwasy organiczne, jak kwas pirolidonokarboksylowy i różne substancje barwiące, które w części przechodzą wraz z ekstrahowanym kwasem do wodnego wyciągu i mogą przeszkadzać krystalizacji kwasu.

Stwierdzono, że mieszaniny rozpuszczalników stosowanych w sposobie według wynalazku są szczególnie selektywne i tę zanieczyszczenia ekstrahują w tak małym stopniu, że nie mogą one już przeszkadzać w krystalizacji kwasu, wskutek czego osiąga się znacznie wyższą wydajność krystalizacji. A więc z roztworu otrzymanego przez fermentację melasy za pomocą grzybni pleśni, zawierającego 40 części rozpuszczalnych zanieczyszczeń na 50 części jednowodzianu kwasu cytrynowego, otrzymuje się wodny wyciąg końcowy, zawierający 92 części jednowodzianu kwasu cytrynowego na 8 części rozpuszczalnych zanieczyszczeń, które w tak małej ilości nie wpływają szkodliwie na krystalizację czystego kwasu cytrynowego.

Z drugiej strony ługi macierzyste, które odznaczają się szczególnie wysokim stężeniem kwasu, można zwracać do ekstrakcji i wprowadzać jednocześnie z wodnym roztworem ekstrahowanego kwasu. W ten sposób osiąga się całkowite oddzielenie zanieczyszczeń i otrzymuje krystaliczny kwas.

Przykład I. Przykład ten opisuje ekstrakcję kwasu cytrynowego z roztworu otrzymanego po przefermentowaniu melasy za pomocą *Aspergillus niger*, z którego uprzednio usunięto grzybnię i kwas szczawiowy. Roztwór zawiera 90 g jednowodzianu kwasu cytrynowego w 1 kg roztworu. Wartość pH

nastawia się na 1,7 przez dodanie 10 g kwasu siarkowego na 1 kg roztworu.

Rozpuszczalnikiem jest mieszanina 9 części objętościowych fosforanu trój-n-butyli i 1 części objętościowej eteru dwubutyłowego.

Sposób postępowania jest przedstawiony schematycznie na rysunku. Urządzenie ekstrakcyjne E i urządzenie CE do ekstrakcji wodą pracują metodą ciągłą. Każde z tych urządzeń ma stopień sprawności odpowiadający 6-ciu półkom teoretycznym. Temperatura w urządzeniu ekstrakcyjnym E wynosi 30°C, w urządzeniu do ekstrakcji wodą 75°C.

Przewodem 1 doprowadza się do mieszalnika 3 na godzinę 6,1 kg roztworu, który ma być ekstrahowany; w mieszalniku 3 miesza się go z ługami macierzystymi, doprowadzanymi z szybkością 0,8 kg/godzinę, pochodzącymi z urządzenia do krystalizacji CC. Zawartość jednowodzianu kwasu cytrynowego w ługach macierzystych wynosi 62,5%. Mieszaninę o zawartości 15,2% kwasu cytrynowego i 10% zanieczyszczeń w ilości 6,9 kg/godzinę doprowadza się przewodem 5 do urządzenia ekstrakcyjnego E, do którego jednocześnie przewodem 4 doprowadza się w ilości 21 kg/godzinę rozpuszczalnik. Przewodem 6 odprowadza się z szybkością 5,9 kg/godzinę wodny roztwór, zawierający jeszcze 0,83% kwasu cytrynowego, podczas gdy przewodem 7 odciąga się 22,08 kg/godzinę ekstraktu o zawartości 4,4% monowodzianu kwasu cytrynowego.

Ekstrakt wprowadza się przewodem 7 do urządzenia do ekstrakcji wodą CE, jednocześnie z wprowadzeniem 8 kg/godzinę wody przewodem 8. Z CE wychodzi przewodem 4 z szybkością 21 kg/godzinę rozpuszczalnik, który przesyła się z powrotem do ekstraktora E, a przewodem 9 przesyła się z szybkością 9,08 kg/godzinę wodny wyciąg końcowy, zawierającego 11% kwasu cytrynowego i 0,88% zanieczyszczeń do urządzenia do zateżenia i do krystalizacji CC. Z urządzenia do krystalizacji odprowadza się z szybkością 0,5 kg/godzinę krystaliczny jednowodzian kwasu cytrynowego przewodem 10, podczas gdy przewodem 2 przesyła się z powrotem do obiegu z szybkością 0,5 kg/godzinę ługi macierzyste.

Przy starannym odbarwianiu roztworu można otrzymywać kryształy o bardzo wysokim stopniu czystości.

Przykład II. Przy ekstrakcji kwasu itakonowego z roztworu otrzymanego z fermentacji glukozy za pomocą *Aspergillus terreus*, z którego usunięto grzybnie, stosuje się jako rozpuszczalnik mieszaninę składającą się z 85 części objętościowych fosforanu trój-n-butyli i 15 części benzyny lakowej. Ekstrakcję prowadzi się w urządzeniu podobnym do podanego w poprzednim przykładzie. Temperatura w ekstraktorze E wynosi 25–30°C, w urządzeniu do ekstrakcji wodą CE — 75°C.

Przewodem 1 wprowadza się do mieszalnika 3 z szybkością 9,32 kg/godzinę 4,5% roztwór kwasu itakonowego. Roztwór miesza się w mieszalniku 3 z wprowadzonym z szybkością 3 kg/godzinę ługiem macierzystym zawierającym 8% kwasu itakonowego, doprowadzonym z urządzenia do krystalizacji CC. Mieszaninę zawierającą 5,36% kwasu itakono-

wego z szybkością 12,32 kg/godzinę wprowadza się przewodem 5 do ekstraktora E jednocześnie z rozpuszczalnikiem doprowadzanym przewodem 4 z szybkością 6 kg/godzinę. Przewodem 6 odciąga się z ekstraktora E z szybkością 11,28 kg/godzinę wodną pozostałość zawierającą 0,177% kwasu itakonowego, przewodem 7 odciąga się z szybkością 6,84 kg/godzinę wyciąg zawierający 9,35% kwasu itakonowego.

Ten wyciąg przeprowadza się przewodem 7 do urządzenia do ekstrakcji wodą CE, do którego doprowadza się jednocześnie przewodem 8 z szybkością 14,8 kg/godzinę wodę. Z urządzenia CE przewodem 4 odprowadza się z szybkością 6 kg/godzinę rozpuszczalnik i doprowadza do urządzenia ekstrakcyjnego E, podczas gdy przewodem 9 doprowadza się z szybkością 15,45 kg/godzinę wodny roztwór kwasu o zawartości 4,17% kwasu do urządzenia zateżającego i do krystalizacji CC. Z krystalizacji otrzymuje się przewodem 10 0,4 kg/godzinę krystalicznego kwasu itakonowego i 3 kg/godzinę ługów pokrystalicznych o zawartości 8% kwasu itakonowego, które przewodem 2 doprowadza się z powrotem do mieszalnika 3.

Należy zaznaczyć, że wyżej opisany sposób według wynalazku, nie tylko można stosować do roztworów organicznych kwasów otrzymywanych przy fermentacji, lecz także do roztworów podobnego pochodzenia, uprzednio stężonych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ekstrahowania roztworów wodnych organicznych kwasów otrzymywanych przez fermentację, **znamienny tym**, że wodny roztwór kwasu ekstrahuje się za pomocą rozpuszczalnika złożonego z fosforanu trój-n-butyli i małej ilości dodatkowego rozpuszczalnika mającego gęstość mniejszą niż fosforan trój-n-butyli, małą rozpuszczalność w wodzie i który jest chemicznie obojętny w warunkach ekstrakcji wobec ekstrahowanych kwasów, następnie ekstrakt poddaje się ekstrakcji wodą w celu otrzymania znajdującego się w nim kwasu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatkowy rozpuszczalnik stosuje się mało lotny rozpuszczalnik o gęstości 0,6–0,85.
3. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że jako dodatkowy rozpuszczalnik stosuje się węglowodór lub mieszaninę węglowodorów, zwłaszcza benzynę lakową lub naftę.
4. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że jako dodatkowy rozpuszczalnik stosuje się eter, zwłaszcza eter dwu-n-butyłowy.
5. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że jako dodatkowy rozpuszczalnik stosuje się ester, zwłaszcza octan-n-butyli.
6. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że jako dodatkowy rozpuszczalnik stosuje się keton, zwłaszcza metyloizobutyloketon.

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę rozpuszczalników, która zawiera 5—30 części objętościowych dodatkowego rozpuszczalnika na 100 części objętościowych fosforanu trój-n-butylu.
8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że poddawany ekstrakcji wodny roztwór kwasu przed ekstrakcją zakwasza się kwasem mineralnym.
9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, 10

- że ekstrahuje się wodny roztwór kwasu, uprzednio stężony.
10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ekstrakcję wodą, prowadzi się w temperaturze wyższej od temperatury ekstrakcji rozpuszczalnikiem.
11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że ekstrakcję rozpuszczalnikiem prowadzi się w temperaturze 10—30°C, a ekstrakcję wodą — w temperaturze 70—95°C.

