



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233444

(11)

(51)

(22) Přihlášeno 17 10 83
(21) (PV 7590-83)

(51) Int. Cl.³

C 12 P 7/48

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 15 08 86

(75)
Autor vynálezu

PENDL JIŘÍ ing., PLZEŇ, STEHLÍK PAVEL ing., HOTĚK FRANTIŠEK ing.,
KAZNĚJOV

(54) Způsob získávání kyseliny citronové z kvasných a znečištěných roztoků

Způsob získávání kyseliny citronové z kvasných a znečištěných roztoků podle vynálezu, při němž se kvasné a znečištěné roztoky kyseliny citronové obsahující kyselinu šavelovou od 0,1 do 20 g v litru roztoku neutralizují vápenným mlékem do rozmezí hodnoty pH 3,8 až 4,8 při minimální teplotě 5 až 50 °C a po ohřátí reakční směsi až do 70 °C se vzniklá suspenze opětne neutralizuje vápenným mlékem do rozmezí hodnoty pH 5,5 až 7,5 a tato suspenze se filtruje a promývá vodou, načež se vyizolované vápenaté soli podrobí rozkladu kyselinou sírovou při hodnotě pH 1,55 až 2,80 a konečném obsahu síranu 0,1 až 10 mg na 1 kg kyseliny citronové při koncentraci 250 až 500 g monohydrátu kyseliny citronové v litru suspenze.

Předmětem vynálezu je způsob získávání kyseliny citronové z kvasných a znečištěných roztoků s obsahem kyseliny šťavelové postupnou neutralizací vápenným mlékem, rozkladem vysráženého citranu vápenatého kyselinou sírovou, deionizací a krystalizací, používaného při průmyslové výrobě kyseliny citronové.

Zavedený způsob izolace kyseliny citronové z kvasných a znečištěných roztoků spočívá v přímé neutralizaci těchto roztoků vápenným mlékem na hodnotu pH cca 4,5 při běžné teplotě 20 až 40 °C. Po zahřátí přímou párou na 70 až 80 °C dojde k vysrážení nerozpustných vápenatých solí a poté se provádí další neutralizace vápenným mlékem na hodnotu pH cca 6,0. Vzniklý citran vápenatý je hrubozrnný sestávající z drůz a srostlic krystalků. Citran vápenatý je pak oddělen od matečného roztoku filtrací a promyt teplou vodou v množství 6 až 7 kg/kg kyseliny citronové. Nerozpustná vápenatá sůl se pak rozloží kyselinou sírovou a kyselina citronová je izolována po deionizaci a zahuštění krystalizací. Významným meziproduktem při izolaci kyseliny citronové je citran vápenatý. Na jeho čistotě závisí v rozhodující míře kvalita finálního produktu vycházejícího z výroby.

Jedním z hlavních ukazatelů kvality kyseliny citronové je obsah takzvaných karbonizujících látek blíže nedefinovaných, jejichž přítomnost se zjišťuje karbonizačním testem s kyselinou sírovou podle kvalitativní normy BP (British pharmacopea) z roku 1973 nebo 1980. Karbonizující látky, které jsou nežádoucí příměsí, se srážejí spolu s citranem vápenatým ve formě málo rozpustných solí vápníku a s citranem vápenatým pak vstupují do výrobní linky izolace kyseliny citronové. Kyselina citronová izolovaná popsáním způsobem v provozním měřítku nevyhovuje podmínkám BP 73 v obsahu lehce karbonizujících látek a v kvantitativním vyjádření jej převyšuje v průměru dvojnásobně až trojnásobně.

Výše uvedené nedostatky podstatně snižuje způsob izolace kyseliny citronové z kvasných a znečištěných roztoků srážením vápenatých solí a jejich rozkladem podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že kvasný roztok se doplní volnou kyselinou šťavelovou na obsah v rozmezí 0,1 až 20 g do litru, nebo se vezme k izolaci kvasný roztok, kde kyselina šťavelová vznikla přímým zkvašováním cukrů vedle kyselin citronové. Kvasný roztok s obsahem obou organických kyselin se neutralizuje vápenným mlékem na hodnotu pH cca 3,8 až 4,8 při teplotě kvasného roztoku co možno nejnižší v rozsahu 5 až 50 °C.

Po provedené neutralizaci a ohřátí suspenze na cca 70 °C se provede dodatečná neutralizace vápenným mlékem na hodnotu pH 5,5 až 7,5. Popsaným způsobem dojde k vyloučení málo rozpustných vápenatých solí kyseliny šťavelové a citronové v podobě jemnějších krystalů s větším měrným povrchem. Právě tento jev způsobuje, že při praní teplou vodou po odfiltrování matečného roztoku (šlempy) dojde k dokonalejšímu vymytí zbytků matečného roztoku a k rychlejšímu rozpouštění rozpustnějších vápenatých solí u příměsí, které mají vysokou karbonizační aktivitu, jako např. glukonan vápenatý, eventuálně sacharáty. Takto připravená velmi čistá směs citranu a šťavelanu vápenatého se podrobí řízenému rozkladu kyselinou sírovou tak, aby do roztoku přešla pouze kyselina citronová a šťavelan vápenatý společně se síranem vápenatým mohl být odstraněn po promytí kyseliny citronové do odpadu. Technologické podmínky byly experimentálně zjištěny a ověřeny v rozmezí hodnot přebytku kyseliny sírové v dokončeném rozkladu od 0,1 do 10 g síranů na 1 kg obsažené kyseliny citronové, s výhodou 5,5 až 6,5 g síranů na 1 kg kyseliny citronové.

Iontová aktivita, respektive hodnota pH roztoku nebo suspenze se pohybuje v rozmezí pH 1,55 až 2,80 v závislosti na koncentraci kyseliny citronové vyskytující se v rozmezí 250 až 500 g kyseliny citronové na litr suspenze. Kyselina citronová je pak izolována po deionizaci, zahuštění a krystalizací odstraňováním a sušením.

Způsobem podle vynálezu se získá kyselina citronová, která s ukazateli kvality obsahuje lehce karbonizujících látek odpovídá normě BP 73 při padesátiprocentním výtěžku krystalizace. Popsaný postup poskytuje i technicko ekonomické výhody, protože z kvasných roztoků, kde došlo během kvasného procesu k produkci kyseliny šťavelové vedle kyseliny

citronové, není nutné odstraňovat předem šťavelan vápenatý, což má pozitivní vliv na snížení investičních nákladů při realizaci výrobní technologie a trvalé potřebě nižších výrobních nákladů.

Příklad 1

Kvasný roztok o teplotě 17 °C a koncentraci 126 g kyseliny citronové a 8 g kyseliny šťavelové v litru objemu 17 m³ se neutralizuje přidavkem vápenného mléka při intenzivní homogenizaci na hodnotu pH 4,3. Poté se ohřívá přímou párou do 60 °C a dalším přidavkem vápenného mléka se upraví pH suspence na hodnotu 6,2. Suspence citranu a šťavelanu vápenatého se filtruje na rotačním vakuovém filtru a koláč se promývá teplou vodou cca 60 °C. Dokonale promytý koláč se převede do rozkladné nádrže, kde se podrobí rozkladu kyselinou sírovou. Ukončený rozklad vykazoval obsah síranů v suspenzi 5,8 g na 1 kg přítomné kyseliny citronové a hodnotu pH 1,86 při koncentraci 435 g kyseliny citronové v litru suspence. Po filtraci suspence a důkladném jejím promytí byl zjišťován obsah kyseliny šťavelové v rozkladném roztoku kyseliny citronové s negativním výsledkem. Další izolace kyseliny citronové až do krystalického produktu byla provedena běžným provozním postupem přes deionizaci, zahušťování, krystalizaci, odstředování a sušení. Vyrobená krystalická kyselina citronová byla podrobena karbonizačnímu testu podle normy BP 73. Při padesátoprocentním výtěžku v krystalizační operaci byla zjištěna hodnota 0,75 násobku barevného standardu předepsaného normou, takže produkt vyhověl s rezervou požadavku.

Laboratorně byl proveden srovnávací pokus s izolací kyseliny citronové s tím rozdílem, že šťavelan vápenatý byl z reakční směsi oddělen vysrážením vápenným mlékem na hodnotu pH 2,1 a odfiltrován. Další technologický postup byl veden stejným způsobem, jak je uvedeno nahoře. Vyizolovaná kyselina citronová podrobená karbonizačnímu testu stejnou metodikou vykazovala obsah lehce karbonizujících látek 1,5 násobku barevného standardu dle BP 73 a tudíž má nevyhovující kvalitu.

Příklad 2

Kvasný roztok o koncentraci 110 g kyseliny citronové v litru byl doplněn 10 g krystalické kyseliny šťavelové. Po rozpuštění následovala neutralizace vápenným mlékem na hodnotu pH 4,2 a poté byla reakční směs zahřáta na teplotu 58 °C. Vápenným mlékem pak upraveno výsledné pH suspence na hodnotu 6,3. Pak byla suspence odfiltrována a důkladně promyta teplou vodou v množství 7 kg vody na 1 kg kyseliny citronové. Rozklad vápenatých solí kyselinou sírovou byl ukončen při obsahu 6,2 g síranů na 1 kg kyseliny citronové. Filtrovaný rozkladný roztok byl testován na obsah kyseliny šťavelové s negativním výsledkem. Další izolační postup byl proveden stejným způsobem jako v příkladě 1. Získaná kyselina citronová byla podrobena karbonizačnímu testu podle normy BP 73. Zajištěná hodnota byla 0,8 násobku barevného standardu lékopisu.

Pro porovnání byl proveden stejný laboratorní pokus, který se lišil od předcházejícího tím, že kvasný roztok byl neutralizován přímo bez přidavku krystalické kyseliny šťavelové. Při zachování všech předcházejících technologických podmínek byla vyizolována kyselina citronová, která vykazovala obsah lehce karbonizujících látek v hodnotě 2,0 násobku barevného standardu podle lékopisu BP 73, takže svoji kvalitou nevyhověla.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob získávání kyseliny citronové z kvašených a znečištěných roztoků postupnou neutralizací vápenným mlékem, rozkladem vysráženého citronanu kyselinou sírovou a izolací uvolněné kyseliny citronové po deionizaci, zahuštění a krystalizaci, vyznačený tím, že kvašené a znečištěné roztoky kyseliny citronové obsahující kyselinu šťavelovou od 0,1 do 20 g v litru roztoku se neutralizují vápenným mlékem do rozmezí hodnoty pH 3,8 až 4,8 při minimální teplotě 5 až 50 °C a po ohřátí reakční směsi až do 70 °C se vzniklá suspenze opětne neutralizuje vápenným mlékem do rozmezí hodnoty pH 5,5 až 7,5 a tato suspenze se filtruje a promývá vodou, načež se vyizolované vápenaté soli podrobí rozkladu kyselinou sírovou při hodnotě pH 1,55 až 2,80 a konečném obsahu síranů 0,1 až 10 g na 1 kg kyseliny citronové při koncentraci 250 až 500 g monohydrátu kyseliny citronové v litru suspenze.