



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 02 06 82

(21) (FV 4079-82)

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 08 86

228582
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 65/15
C 07 C 65/15
65/34
C 07 H 7/04
C 09 B 61/00
C 12 G 1/00

(75)

Autor vynálezu

STANĚK JAN RNDr. CSc., HEŘMÁNKOVÁ VĚRA ing., INEMAN VÁCLAV,
KEFURTOVÁ ZDENA ing., JARÝ JIŘÍ prof. ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob výroby kyseliny karmínové

1

Vynález se týká způsobu výroby kyseliny karmínové a řeší cenovou otázku její výroby. Jeho podstata spočívá v tom, že se vodný extrakt červce nopálového nanese v kyselém prostředí na sloupec vodou nasyceného polyamidového prášku. Nečistoty se vymyjí vodou v kyselém prostředí. Působením zásady se desorbuje kyselina karmínová ve formě soli. Získaný eluát se může převést na surovou kyselinu karmínovou s minimálně 85% čistotou nebo okyselený eluát se nanese na kolonu styren-divinylbenzenového kopolymeru s předkolonou z téhož materiálu. Zbývající nečistoty a soli se vymyjí vodou. Kyselina karmínová se desorbuje rozpouštědlem, výhodně ethanolem.

Kyselina karmínová, eventuálně její soli, se používají jako barvivo, zejména v potravinářském průmyslu, například při výrobě vín.

2

Vynález se týká způsobu výroby kyseliny karmínové, organického barviva přírodního původu, které je základní barevnou složkou karmínu E 120. Kyselina karmínová, 7-β-D-glukopyranosyl-9,10-dihydro-3,5,6,8-tetrahydroxy-1-methyl-9,10-dioxo-2-anthracenkarboxylová kyselina, je obsažena v tělíčkách samičky červce nopálového, *Dactylopius coccus* Costa, hojně rozšířeného v jižní Americe. Z vodného extraktu tělíček červce nopálového, který kromě kyseliny karmínové obsahuje ještě množství proteinů, sacharidů, tuků a soli, se připraví srážením surová olovnatá sůl kyseliny karmínové. Ta se rozloží opatrně kyselinou sírovou a filtrát se odpaří. Po mnoha opakovaných srážkách ethanolického roztoku etherem zkrystalizuje kyselina karmínová pozvolným odpařováním roztoku v absolutním ethanolu. Několik dalších krystalizací je zapotřebí na dosažení dostatečné čistoty a odstranění stop olova. Velké ztráty suroviny při každém srážení či krystalizaci, obrovská časová náročnost výroby a obtížná reprodukovatelnost postupu související s heterogenitou přírodního materiálu jsou zodpovědné za vysokou tržní cenu kyseliny karmínové, přestože cena suroviny, sušeného červce nopálového s obsahem okolo 10 % kyseliny karmínové, je relativně nízká.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby podle vynálezu, využívající selektivní adsorpce kyseliny karmínové na polyamid z okyseleného vodného extraktu červce nopálového. Za těchto podmínek se většina ostatních složek extraktu, peptidy, sacharidy, neadsorbuje a od kyseliny karmínové se oddělí. Podstata způsobu výroby kyseliny karmínové z vodného extraktu červce nopálového obsahující kyselinu karmínovou spočívá v tom, že se uvedený extrakt nanesou při pH 0 až 7 na sloupec vodou nasyceného polyamidu a nečistoty se vymyjí vodou při pH 0 až 7, načež se kyselina karmínová desorbuje ve formě solí vodným roztokem zásady, například amoniaku. Odpařením tohoto eluátu se získá sůl kyseliny karmínové, například amonná, s obsahem nečistot nižším než 15 %. Z této soli lze okyselením izolovat kyselinu karmínovou například v krystalické formě. Amoniakální filtrát lze použít přímo na přípravu různých solí kyseliny karmínové s anorganickými nebo organickými kationty, včetně definovaných solí obsahujících hliník, tj. karmínů.

Okyselením amoniakálního eluátu z polyamidové kolony se umožní adsorpce kyseliny karmínové na koloně styren-divinylbenzenového kopolymeru, s předkolonou z tétohož materiálu, ze které se po vymytí solí a zbytků nečistot vodou uvolní kyselina karmínová vodným ethanolém. Odpařením eluátu se získá kyselina karmínová v čistotě 97 až 99,5 %, kterou lze snadno krystalizovat z vodného methanolu nebo ethanolu. Jednou či dvěma krystalizacemi se získá

produkt analytické čistoty, červené jehlice s hodnotou $[\alpha]_{645} = +51,6^\circ$ ($c = 1,0$; voda). Regenerace předkolony, která slouží k zachycení nečistot s větší afinitou k sorbentu, než má kyselina karmínová, ale které se rovněž desorbují ethanolém, se provádí podle potřeby vodným roztokem hydroxidu sodného.

Výhody podle postupu vynálezu v porovnání s postupem doposud používaným jsou nesporné. Z vodného extraktu červce nopálového se na polyamidové koloně zachytí kvantitativně všechna v něm obsažená kyselina karmínová, beze ztrát na surovině. Adsorpce nezáleží takřka na koncentraci použitého extraktu, množství zachycené kyseliny karmínové je dáno jen kapacitou polyamidu, které se pohybuje okolo 1 kg kyseliny karmínové na 50 l polyamidu. Desorpce vodným amoniakem je okamžitá, amonná sůl kyseliny karmínové se tedy vymyje v ostré, ohraničené zóně, vysoce koncentrované. Výsledkem operace na polyamidové koloně je kromě čistícího efektu minimálně pětinašobné zakoncentrování produktu, čímž odpadá práce s odpařováním zředěných vodných roztoků, extrakci červce nopálového lze při tom provádět důkladně s velkým množstvím vody a páry bez ohledu na to, že extrakt bude velmi zředěný. Při odstraňování solí na sloupci styren-divinylbenzenového kopolymeru se docílí další zakoncentrování produktu, na odpařování se nakonec dává koncentrovaný vodně ethanolický roztok kyseliny karmínové.

Podle požadavků na čistotu kyseliny karmínové lze provést buď celou čistící operaci, čímž se získá kyselina karmínová s čistotou 97 až 99,5 %, kterou lze krystalizací převést na produkt čistoty p. a., nebo ji přerušit po dělení na sloupci polyamidu, kdy se získá kyselina karmínová s čistotou 85 až 90 %, kterou lze krystalizací dále zvýšit. Tento surový produkt lze s výhodou použít na přípravu různých krystalických solí kyseliny karmínové.

Celý čistící a izolační postup nepoužívá jedovaté ani snadno zápalné chemikálie, spotřeba surovin a energie je minimální. Zanedbatelné jsou rovněž nároky na obsluhu, postup lze snadno automatizovat. Náplně kolony jsou stálé, vydrží několik stovek dělicích cyklů bez výměny.

Způsob podle vynálezu je dále vysvětlen na příkladech jeho provedení.

Příklad 1

Vodný extrakt (1500 ml) připravený z 80 g usušených tělíček červce nopálového běžným způsobem a obsahující 8,1 g kyseliny karmínové, byl okyselen 15 ml konc. kyseliny sírové a nanesen na kolonu (průtok 300 ml/h) o průměru 25 mm a délky 1 m, naplněné 400 ml polyamidového práš-

ku o zrnění 0,12 až 0,18 mm. Délka náplně byla 0,8 m, náplň byla před použitím promyta 2 l 0,3% vodného roztoku amoniaku, vodou (2 l) a 2% vodnou kyselinou octovou (2 l). Po nanesení extraktu byla kolona promyta 1,5 l 2% vodné kyseliny octové (průtok 300 ml/h), sloupec byl kyselinou karmínovou vyčerpán asi z 85 %. Kyselý eluát se použije na regeneraci kolony. Po promytí 0,5 l vody se kyselina karmínová desorbuje 0,3% vodným amoniakem (0,5 l). Jímá se tmavě fialová zóna, celkem 200 ml, slabě fialový roztok se likviduje. Kolona se regeneruje 2% vodnou kyselinou octovou a nanese se na ni dalších 1,5 l vodného extraktu.

Frakce amonné soli kyseliny karmínové (200 ml) se po okyselení 8 ml konc. kyseliny sírové nanese na kolonu o průměru 25 mm a délky 1 m plněnou 400 ml styren-divinylbenzenovým kopolymerem o zrnění 0,18 až 0,30 mm s předkolonou o objemu 40 ml naplněnou tímž materiálem. Kolona se před použitím promyje 2 l ethanolu a 2 l vody. Po nanesení roztoku (průtok 50 ml/h) se kolona promyje 100 ml vody, kyselina karmínová se z kolony vymyje 70% vodným ethanollem, jímá se tmavě červená frakce s celkovým objemem 100 ml. Kolona se regeneruje promytím 250 ml vody a použije se na další dělení. Předkolona se regeneruje v případě potřeby 3% vodným hydroxidem sodným a vodou.

Odpařením temně rudé frakce (100 ml) se získá 7,8 g amorfnní kyseliny karmínové čistoty 97 až 99,5 %, která se krystalizuje z vodného methanolu nebo vodného ethanolu běžným způsobem. Získá se produkt o kvalitě odpovídající komerčním preparátům kyseliny karmínové p. a.

Příklad 2

Vodný extrakt (1,5 l) připravený z 80 g usušených, rozemletých tělíček červce nopálového běžným způsobem a obsahující 8,1 g kyseliny karmínové, byl okyselen 15 ml konc. kyseliny sírové a nanesen na ko-

lonu (průtok 300 ml/h) o průměru 25 mm a délky 1 m, naplněnou 400 ml polyamidového prášku stejně, jako je uvedeno v příkladu 1. Po nanesení extraktu byla kolona promyta 1,5 l vodné kyseliny octové (průtok 300 ml/h) a 0,5 l vody. Kyselina karmínová byla desorbována 0,3% vodným amoniakem (0,5 l). Jímána byla tmavě fialová zóna (200 ml), která byla odpařena ve vakuu do sucha. Zbytek se krystalizuje přidavkem methanolu po okyselení 2 ml konc. kyseliny chlorovodíkové, získá se surová krystalická kyselina karmínová o čistotě lepší než 85 %.

Příklad 3

Vodný extrakt (1,5 l) připravený z 80 g usušených, rozemletých tělíček červce nopálového běžným způsobem a obsahující 8,1 g kyseliny karmínové, byl okyselen 20 ml konc. kyseliny fosforečné a nanesen na kolonu (průtok 300 ml/h) o průměru 25 mm a délky 1 m, naplněnou 400 ml polyamidového prášku stejně, jako je uvedeno v příkladu 1. Po nanesení extraktu byla kolona promyta 1,5 l vodné kyseliny octové (průtok 300 ml/h) a 0,5 l vody. Kyselina karmínová byla desorbována 0,2% vodným hydroxidem sodným. Jímána byla tmavě fialová zóna (200 ml), která po okyselení 15 ml konc. kyseliny fosforečné byla nanesená na kolonu o průměru 25 mm a délky 1 m plněnou Ostion SP-2 o zrnění 0,18 až 0,30 mm s předkolonou o objemu 40 ml naplněnou tímž materiálem. Kolona se před použitím promyje 2 l methanolu a 2 l vody. Po nanesení roztoku (průtok 50 ml/h) se kolona promyje 100 ml vody, kyselina karmínová se z kolony vymyje 75% vodným methanolem, jímá se tmavě červená frakce s celkovým objemem 100 ml. Jejím odpařením se získá 7,6 g kyseliny karmínové čistoty 97 až 99,5 %, která se krystalizuje z vodného methanolu. Získá se produkt o kvalitě odpovídající komerčním preparátům kyseliny karmínové p. a.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby kyseliny karmínové a jejích solí z vodného extraktu červce nopálového obsahujícího kyselinu karmínovou, vyznačující se tím, že se uvedený extrakt nanese při pH 0 až 7 na kolonu obsahující vodou nasycený polyamidový prášek, nečistoty se vymyjí vodou při pH 0 až 7 a kyselina karmínová ve formě solí se desorbuje z kolony vodným roztokem zásady při pH 7,1 až 14.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se eluát získaný z kolony obsahující polyamidový prášek po úpravě pH v rozmezí

0 až 7 nanese na kolonu styren-divinylbenzenového kopolymeru s předkolonou z téhož materiálu, zbytkové nečistoty a soli se vymyjí vodou a kyselina karmínová se uvolní z kolony organickým rozpouštědlem, s výhodou ethanollem.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se eluát získaný z kolony obsahující polyamidový prášek odpaří a okyselí.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se pH upraví vodným amoniakem, hydroxidem sodným, kyselinou octovou a sírovou.