



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 931

(21) PV 492-89.S
(22) Přihlášeno 25 01 89

(40) Zveřejněno 13 06 90
(45) Vydáno 16 12 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 55/22

(75) Autor vynálezu

HOTĚK FRANTIŠEK ing., KRYRY-ČERNČICE
KŘÍŽ OLDŘICH ing.,
PENDL JIŘÍ ing., PLZEŇ

(54)

Způsob přípravy citronanu draselného
vysoké čistoty

(57)

Příprava citronanu draselného pro průmyslové využití neutralizací zahuštěných roztoků kyseliny citronové znečištěných jinými organickými kyselinami a organickými barvivy v množství 0,3 až 30 g, vztaženo na 1 000 g kyseliny citronové, např. kyselinou jablěčnou, glukonovou, fumarovou a mnoho dalších kromě kyseliny šťavelové, a technického hydroxydu draselného na hodnotu pH 5,8 až 9,9, s výhodou 8,1 až 8,6, při teplotě 40 až 112 °C. Získaný roztok citronanu draselného je podroben oxidaci kyslíkem nebo 32% roztokem peroxidu vodíku, kdy dochází k odbourání balastních organických látek. Oxidací vyčištěný roztok citronanu draselného je dále rafinován sulfidem draselným, sodným nebo amonným a po odbarvení karborafinem, filtraci a zahuštění je vykrystalována suspenze, ze které je vyzolován krystalický citronan draselný vyhovující ve všech parametrech kvalitativním normám čistý a pro analýzu a lékopisům BP 80, EP 2, USP XXI, DAB IX, E 331 atd.

Předmětem vynálezu je způsob získávání citronanu draselného vysoké čistoty ze zahuštěných roztoků kyseliny citronové znečištěných jinými organickými kyselinami neutralizací technickým hydroxidem draselným, rafinací, zahušťováním a krystalizací používaného při průmyslové výrobě citronanu draselného, vyhovujícího ve všech parametrech kvalitativní normě čistý, pro analýzu a lékopisům BP 80, USP XXI, EP 2, DAB IX, E 331 atd.

Používaný způsob přípravy citronanu draselného z kyseliny citronové a hydroxidu draselného spočívá v přímé neutralizaci roztoku kyseliny citronové připraveného rozpouštěním krystalické kyseliny citronové odpovídající potravinářské nebo lékopisné kvalitě ve vodě nebo v matečném roztoku citronanu draselného z předcházející výrobní šarže pevným čištěným nebo čistým hydroxidem draselným na hodnotu pH 8,5 při teplotě 60 až 105 °C a následným odbarvováním aktivním uhlím - karborafinem. Příprava výrobní šarže je dokončena při dosažení hodnoty hustoty roztoku citronanu draselného 1530 kg.m⁻³ při 80 °C. Získaný roztok je po filtraci krystalizován rušenou atmosférickou krystalizací za postupného ochlazování do teplot 30 až 40 °C. Vzniklá krystalová suspenze je odstřeďována a vlhký citronan draselný je usušen. Oddělený matečný roztok je používán jako předloha pro následující šarži jako rozpouštědlo krystalické kyseliny citronové. Takto zavedený výrobní postup využívá velmi kvalitní suroviny - krystalické kyseliny citronové potravinářské nebo lékopisné kvality a neutralizuje se rovněž velmi kvalitním hydroxidem draselným. Připravený roztok je podroben krystalizaci citronanu draselného, která zároveň působí jako vhodná čistící operace. Nevýhodou je používání velmi čistých základních surovin, jako potravinářské nebo lékopisné krystalické kyseliny citronové a čištěného nebo čistého pevného hydroxidu draselného.

Výše uvedené technicko-ekonomické nedostatky odstraňuje způsob přípravy citronanu draselného vysoké čistoty ze zahuštěných roztoků kyseliny citronové vyskytujících se jako meziprodukt při průmyslové výrobě kyseliny citronové zkvašováním řepné melasy houbou *Aspergillus niger* a technického roztoku hydroxidu draselného podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že zahuštěné roztoky kyseliny citronové, které obsahují jiné organické kyseliny, např. kyselinu jablečnou, glukonovou, fumarovou a mnoho dalších kromě kyseliny šťavelové, v množství 0,3 až 30 g vztaženo na 1 000 g kyseliny citronové se neutralizují roztokem technického hydroxidu draselného s obsahem železa maximálně 0,01 % na hodnotu pH 5,8 až 9,9 s výhodou na 8,1 až 8,6, při teplotě 40 až 112 °C. Tento roztok se podrobí oxidaci jemně rozptýlených plynných kyslíkem nebo 32% roztokem peroxidu vodíku v množství 0,05 až 30 g, vztaženo na 1 000 g citronanu draselného, jež odstraňuje jiné organické kyseliny, přičemž kyselina citronová je v tomto prostředí vůči oxidaci odolná. Alkalickým sulfidem nebo sulfidem amonným se citronanový roztok zbavuje balastních těžkých kovů zejména arzenu, mědi, železa a olova, které jsou do reakčního prostředí zaneseny technickým roztokem hydroxidu draselného a zahuštěným roztokem kyseliny citronové. Následuje odbarvení připraveného roztoku citronanu draselného karborafinem a po přidání filtrační křemeliny je roztok zfiltrován a následně krystalizován za vzniku krystalického citronanu draselného. Pořadí rafinačních operací je možno jakkoliv zaměnit. Tímto postupem získaná krystalová suspenze je odstředěna a vlhký citronan draselný usušen. Oddělený matečný roztok je částečně používán jako předloha k následující výrobní šarži a částečně vyřazován mimo výrobní linku citronanu draselného jako jeden z polotovarů pro výrobu (izolaci) kyseliny citronové.

Způsobem podle vynálezu se připraví krystalický citronan draselný požadované vysoké chemické čistoty, vyhovující ve všech parametrech všem současným světovým lékopisům a kvalitativním normám čistý a pro analýzu za použití méně hodnotných surovin jako zahuštěných roztoků kyseliny citronové a technického hydroxidu draselného. Popsaný způsob přináší zásadní technicko-ekonomické výhody, protože použité suroviny pro výrobu citronanu draselného uvedených lékopisných a kvalitativních norem jsou podstatně levnější než dosud používané suroviny - krystalická kyselina citronová a pevný hydroxid draselný,

z čehož vyplývá vysoká ekonomická efektivnost navrženého způsobu výroby, projevující se zejména značným snížením výrobních nákladů. Využitím meziprojektu z výroby kyseliny citronové se zároveň zvyšuje výrobní kapacita krystalizační části izolační linky kyseliny citronové.

Příklad 1

Zahuštěný roztok kyseliny citronové objemu 2 000 ml o složení 1 020 g KCM/l, 0,5 g SO_4^{2-} /l, 17 g jiných organických kyselin/l, 9,3 mg Fe/l byl neutralizován 2 914 ml roztoku hydroxidu draselného o složení 560 g KOH/l, 15,4 ml Fe/l na hodnotu pH 8,28. Neutralizací vznikl roztok citronanu draselného o teplotě 112 °C, hustotě 1 360 kg.m⁻³ při 112 °C a obsahoval 3,15 kg citronanu draselného. Roztok citronanu draselného byl oxidován jemně rozptýleným kyslíkem zaváděným hluboko pod hladinu reakční směsi z tlakové láhve v celkovém množství 2 g O₂. 10 minut, po ukončení dávkování kyslíku bylo do roztoku vneseno 5 g sulfidu draselného, 8 g karborafinu a 7 g křemeliny Celite 535. Takto upravený roztok byl zfiltrován na laboratorní nuče a pozvolným odpařováním při teplotě 80 °C až 90 °C byl vykřystalován monohydrát citronanu draselného. Před ukončením krystalizace byla krystalová suspenze ochlazená na 30 °C. Krystalová suspenze byla odstředěna a promyta malým množstvím pitné vody. Krystalický produkt byl volně na vzduchu usušen a zvážen. Bylo získáno 1 325 g krystalického produktu, což odpovídalo krystalizačnímu výtěžku 42,1 % hodnot. Zároveň bylo získáno 1 850 ml matečného roztoku o hustotě 1 530 kg.m⁻³ při 30 °C. 500 ml takto získaného matečného roztoku citronanu draselného bylo přidáno 841 ml zahuštěného roztoku kyseliny citronové o koncentraci 1 020 g KCM/l a neutralizováno 1 225 ml roztoku hydroxidu draselného o koncentraci 560 g KOH/l na hodnotu pH 8,34. Získaný citronanový roztok byl opět oxidován kyslíkem jako v předešlém pokusu. K oxidaci bylo použito 1 g kyslíku. Pak následovala rafinace roztoku citronanu draselného 3 g roztoku sulfidu amonného a 2 g karborafinu. Po filtraci, zahuštění, krystalizaci, separaci krystalů a jejich usušení bylo získáno 1 390 g citronanu draselného monohydrátu a 1 790 ml matečného roztoku, který obsahoval 1 760 g citronanu draselného. V následujícím pokusu byla opět doplněna v předcházejícím pokusu odkrystalovaná kyselina citronová ve formě zahuštěného roztoku a analogickým postupem byl pokus opakován ještě osmkrát. U posledního pokusu, přestože produkt vyhověl ve všech kvalitativních parametrech lékopisu DAB IX, se začalo projevovat slabě žlutozelené zbarvení produktu. V uvedené sérii pokusů bylo dosaženo celkového vykřystalování počítáno na nasazenou kyselinu citronovou v zahuštěném roztoku 92 % hmot.

Příklad 2

Do provozní nádrže objemu 13 m³ se předloží 4 270 l matečného roztoku citronanu draselného z předcházející šarže o obsahu 4 210 kg citronanu draselného. Do předlohy jsou kontinuálně dávkovány obě základní suroviny - zahuštěný roztok kyseliny citronové obdobného složení jako v příkladu 1 a 38 % hmot. roztok KOH, tak aby se hodnota pH reakční směsi pohybovala v mezích 6,5 až 10. Na jedné šarži bylo spotřebováno 1800 l zahuštěného roztoku kyseliny citronové o koncentraci 1 020 g KCM/l a 2 610 l roztoku KOH. V průběhu reakce byla reakční směs oxidována 32% roztokem peroxidu vodíku, který byl vnášen hluboko pod hladinu reakční směsi tak, aby celková dávka 32% roztoku peroxidu vodíku činila 15 kg na jednu šarži, přičemž teplota reakční směsi se pohybovala v rozmezí 40 až 80 °C. Výsledná hodnota pH reakční směsi musí být v mezích 8,2 až 8,35. Po ukončení oxidace a spotřebování vnesené dávky peroxidu vodíku je reakční směs rafinována 10 kg sulfidu draselného a 15 kg karborafinu. Po dalších 30 minutách je do roztoku přidáno 15 kg filtrační křemeliny Celite 535 a 7 kg filtrační křemeliny F 2/55. Po filtraci byl získán krystalizační roztok o hodnotě hustoty 1350 kg.m⁻³ při 60 °C. Uvedený roztok byl načerpán na atmosférický krystalizátor a odpařovací krystalizací při teplotách 60 až 75 °C byla připravena krystalová suspenze. Po odstředění při 30 °C,

promytí pitnou vodou a usušení bylo získáno 2 200 kg krystalického citronanu draselného monohydrátu s krystalizačním výtěžkem 31,2 % hmot., který vyhovuje ve všech parametrech BP 80. Část matečných roztoků, např. 10 % z celkového množství přepočteného na citronan draselný monohydrát, je oddělována a zpracována jako surovina pro izolaci kyseliny citronové, ostatní matečné roztoky jsou používány jako předložka následující výrobní šarže.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy citronanu draselného vysoké čistoty neutralizací zahuštěného roztoku kyseliny citronové technickým hydroxidem draselným, vyznačený tím, že zahuštěné roztoky kyseliny citronové s obsahem jiných organických kyselin a organických barviv v množství 0,3 až 30 g, vztaženo na 1 000 g kyseliny citronové, a 0,1 až 50 mg železitých a železnatých iontů, vztaženo na 1 000 g kyseliny citronové, se neutralizuje technickým roztokem hydroxidu draselného s obsahem železnatých a železitých iontů v množství 0,5 až 50 mg, vztaženo na 1 000 g hydroxidu draselného, na hodnotu pH 5,8 až 9,9, s výhodou na 8,1 až 8,6, a po ohřátí na teplotu 40 až 112 °C se provede rafinace sloučeninou vybranou ze skupiny zahrnující alkalický sulfid a sulfid amonný v množství 0,1 až 10 g, vztaženo na 1 000 g citronanu draselného, a karborafinem v množství 0,1 až 10 g, vztaženo na 1 000 g citronanu draselného, a odfiltrování rafinačních produktů, přičemž před nebo po rafinaci a odfiltrování se roztok citronanu draselného podrobí oxidaci při 40 až 112 °C jemně rozptýleným technickým kyslíkem nebo peroxidem vodíku v množství 0,1 až 20 g, vztaženo na 1 000 g citronanu draselného, načež se roztok podrobí odpařovací krystalizaci a následně se vyizoluje citronan draselný.