



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT**

78453

C (45) Patenttihallitus
Tasavalta 10.08.1989

(51) Kv.Ik.⁴/Int.Cl.⁴ C 07 C 59/105, 51/43

SUOMI-FINLAND

(FI)	(21) Patentihakemus – Patentansökning	862988
	(22) Hakemispäivä – Ansökningsdag	18.07.86
Patentti- ja rekisterihallitus	(23) Alkupäivä – Giltighetsdag	18.07.86
Patent- och registerstyrelsen	(41) Tullut julkiseksi – Blivit offentlig	19.01.88
	(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. – Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.04.89
	(86) Kv. hakemus – Int. ansökan	
	(32) (33) (31) Pyydetty etuoikeus – Begärd prioritet	

(71) Suomen Sokeri Oy, Länsituulentie 7, 02100 Espoo, Suomi-Finland(FI)

(72) Juha Veikko Nurmi, Espoo, Heikki Olavi Heikkilä, Espoo, Suomi-Finland(FI)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Kidevedetön, yhtenäisen kiderakenteen omaava kalsiumglukonaatti ja menetelmä sen valmistamiseksi - Kristallvattenfritt kalsiumglukonat med enhetlig kristallstruktur och förfarande för dess framställning

(57) Tiivistelmä

Kidevedetön, yhtenäisen kiderakenteen omaava kalsiumglukonaatti; kiteiden pinta on yli 20 µm, leveys yli 10 µm ja paksuus yli 5 µm.

Keksinnön kohteena on myös menetelmä mainitun kalsiumglukonaatin valmistamiseksi kiteyttämällä vahvasti ylikyllästetystä vesiliuoksesta yli 50°C:n lämpötilassa.

(57) Sammandrag

Kristallvattenfritt kalciumglukonat med enhetlig kristallstruktur; kristallernas längd är över 20 µm, bredd över 10 µm och tjocklek över 5 µm.

Uppfinningen gäller även ett förfarande för framställning av nämnda kalciumglukonat genom kristallisering ur en starkt övermättad vattenlösning vid en temperatur över 50°C.

Kidevedetön, yhtenäisen kiderakenteen omaava kalsiumglukonaatti ja menetelmä sen valmistamiseksi

5 Keksinnön kohteena on kidevedetön, yhtenäisen kiderakenteen omaava kalsiumglukonaatti ja menetelmä sen valmistamiseksi. Kalsiumglukonaatilla on laaja käyttö elintarvikkeiden ja rehujen lisäaineena.

10 Glukonihapon kalsiumsuola on melko niukkaliukoinen, mutta tästä huolimatta homogeenisen yhtenäisen kiderakenteen omaavaa kidevedetöntä tuotetta ei ole onnistuttu valmistamaan teknisessä mittakaavassa.

15 Erään tunnetun menetelmän mukaan (Microbial Technology, ed. Peppler, H.J., Reinhold Publishing Corporation, New York, 1967, s. 202-) kalsiumglukonaattia sisältävä liuos, joka on haihdutettu 15 - 20 paino-% väkevyyteen, saostetaan 0 - 25°C lämpötilassa, jolloin mahdollisesti käytetään siemennystä. Tunnetun menetelmän mukaan sakka erotetaan korilingolla ja pestään vedellä ja kuivataan 60 - 80°C:ssa fluidisaatiokuivurilla. Lin-
20 kous ja pesu ei kuitenkaan ole tehokasta, vaan kidemassaan jää runsaasti epäpuhtauksia sisältävää emäliuosta. Kuivaus vaatii myös erityistekniikkaa paakkuuntumisen ja pölyämisen estämiseksi. Näin saatu tuote muodostuu hyvin ohuista ja lyhyistä neulamaisista, kidevedellisistä kalsiumglukonaattikiteistä. Tuote voidaan myös kuivata lä-
25 hes vedettömäksi (jäännösvettä noin 1 paino-%), mutta tällöin saadaan hyvin hienojakoinen, jauhemainen tuote.

30 Krol, B.V. on tutkinut joidenkin parametrien, kuten ylikyllästyksen vaikutusta kalsiumglukonaattikiteiden ja kidemassan kasvuun. Kokeet on kuitenkin suoritettu huoneen lämpötilassa, jolloin ei synny kidevedetöntä kalsiumglukonaattia, vaan dihydraattia (Process Technol. Proc. 1984, 2, 425-8).

Unkarilaisesta patentista 29 928 tunnetaan menetelmä tetragonaalisen kiderakenteen omaavan kidevedettömän

kalsiumglukonaattituotteen valmistamiseksi kalsiumglukonaattiliuoksesta saostamalla orgaanisten liuottimien avulla. Vettä haihdutetaan orgaanista liuotinta sisältävästä kalsiumglukonaattivesiliuoksesta 80 - 110°C:ssa, jolloin
5 saostuu ko. tuotetta. Saostetun tuotteen linkous, pesu ja kuivaus on kuitenkin huomattavasti vaikeampaa kuin uudella kidevedettömällä, yhtenäisen kiderakenteen omaavalla tuotteella.

Keksinnön mukainen kidevedetön yhtenäisen kiderakenteen omaava kalsiumglukonaatti valmistetaan soveltamalla erityistä kiteyttämistekniikkaa, jolloin tuote voidaan helposti erottaa linkoamalla. Linkous ja pesu on erityisen tehokasta, koska kidepintaa on huomattavasti vähemmän kuin tunnetuilla menetelmillä valmistettavilla tuotteilla. Kide kuivuu myös erittäin helposti ja siksi voidaan käyttää tavanomaista rumpukuivuria. Näin saadaan
15 erittäin puhdas, yhtenäisen kiderakenteen omaava tuote.

Uusi kalsiumglukonaatti on kemiallisesti puhtaampaa kuin tunnetuilla menetelmillä valmistettu tuote. Kide-
20 mäinen kidevedetön kalsiumglukonaatti on myös helpompi käsitellä teknisesti.

Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan valmistaa erittäin puhdasta, kiteistä, kidevedetöntä kalsiumglukonaattia teknisessä mittakaavassa. Kiteiden pituus
25 on yli 20 um, pääosa 100 - 200 um, leveys yli 10 um, pääosa 15 - 30 um, ja paksuus yli 5 um, pääosa 10 - 15 um. Kalsiumglukonaatin raaka-aineeksi sopii mikä tahansa glukonihappoa sisältävä liuos, joka mahdollisesti sisältää myös natriumglukonaattia ja muita epäpuhtauksia.
30 Kuitenkin epäpuhtaudet jonkin verran hidastavat kiteiden paksuuden ja leveyden kasvua, ja siksi kiteytys on edullista tehdä mahdollisimman puhtaasta liuoksesta.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomais-
ta, että kiteytys suoritetaan lievästi happamassa vesiliuoksessa yli 50°C:n lämpötilassa; ylikyllästys on
35 1,3 - 2,7, edullisesti 1,7 - 2,3, ja käytetään suurta siemenkidemäärää, tai nk. kidejalkatekniikkaa. Suuresta

ylikyllästyksestä huolimatta spontaani kidealkioiden muodostus on vähäistä. Kiteiden lukumäärän lisääntyminen johtuu pääasiassa siitä, että pitkät, hauraat kiteet katkeilevat.

- 5 Kiteytyksessä tulee pH:n olla alueella 4,0 - 7,0 (edullisesti 5,0 - 6,0). Lämpötilan tulee edullisesti olla 70 - 95°C, eikä lämpötila saa missään vaiheessa alittaa 50°C. Ylikyllästys tulee edullisesti olla noin 1,7 - 2,3. Ylikyllästys riippuu liuoksen lämpötilasta ja koostu-
- 10 muksesta; liuokselle (1)

$$\text{ylikyllästys} = \frac{p_1}{100 - p_1} \cdot \frac{100 - p_s}{p_s}$$

p_1 = liuoksen todellinen kuiva-ainepitoisuus paino-%:na

- 15 p_s = kylläisen liuoksen kuiva-ainepitoisuus paino-%:na

On edullista suorittaa ensin esikiteytys haihdutus- kiteytyksenä lämpötilassa 70 - 95°C (edullisesti 80 - 90°C), liuoksen ylikyllästys ollessa alueella 1,3 - 2,3 (edullisesti 1,7 - 2,0), jolloin esikiteytys kestää 10 - 25

20 tuntia. Esikiteytyksessä saavutetaan kidetiheys, joka on 15 - 40 paino-% kokonaiskuiva-aineesta. Jälkikiteytys suoritetaan lämpöeristetyssä sekoitussäiliössä. Jälkikiteytys kestää 5 - 70 tuntia, edullisesti 10 - 30 tuntia, jonka aikana lämpötila saa laskea korkeintaan 5 - 20°C, edullisesti 0 - 3°C.

25

Kiteet voidaan erottaa tavallisella korilingolla, jossa kiteet myös pestään vedellä. Erotetut kiteet voidaan kuivata rumpukuivurissa kuivalla ilmalla (60 - 100°C). Linkous- ja kuivausvaiheessa hauraat, pitkät kiteet kat-

30 keilevät niin, että lopputuotteen kiteitten pituus on noin 20 - 300 µm (pääosa 100 - 200 µm). Kiteitten leveys on 10 - 50 µm (pääosa 15 - 30 µm) ja paksuus 5 - 30 µm (pääosa 10 - 15 µm).

Osa kidemassasta voidaan jättää kiteyttimeen kide-

35 jalaksi seuraavaan kiteytyykseen. Kidejalkaa on edullisesti 5 - 20 paino-% valmiin kidemassan määrästä.

Esimerkki 1

1 kg glukonodeltalaktonia liuotettiin 10 litraan vettä 80°C:ssa. Lisättiin noin 200 g kalsiumhydroksidia veteen lietettynä (30 paino-%), kunnes liuoksen pH oli 5,1. Näin saatu liuos suodatettiin. Liuosta keitettiin 70°C:ssa 700 mbar:n paineessa 32 tunnin ajan. Muodostuneet kiteet erotettiin laboratoriolingolla; saanto oli noin 45 %. Kiteet kuivattiin lämpökaapissa (80 - 90°C) yli yön. Kiteiden pituus oli 20 - 200 µm, leveys 2 - 10 µm ja paksuus 1 - 5 µm; näitä kiteitä käytettiin pilot-plant-kokeessa siemenkiteinä.

Esimerkki 2

Syöttöliuos valmistettiin liuottamalla 66 kg glukonodeltalaktonia ja 66 kg natriumglukonaattia 800 litraan vettä 80°C:ssa sekoitussäiliössä. Noin 11 kg kalsiumhydroksidia ("Teollisuushienokalkki", Oy Lohja Ab, Tytyri) veteen lietettynä (30 paino-%) lisättiin liuokseen, kunnes liuoksen pH oli 4,7. Liuos suodatettiin ja laimennettiin kuiva-aineeseen 14,4 paino-%.

Syöttöliuosta haihdutettiin 400 litran tehokkaalla sekoituksella varustetussa haihdutuskiteyttimeässä 70°C:ssa, paino noin 710 mbar, ja ylikylläinen liuos (15,8 paino-%) siemennettiin (30 g kidevedettä kalsiumglukonaattikiteitä, suspendoituina 100 ml:aan i-propanolia). Haihdutuskiteytys jatkui 28 tuntia 70°C:ssa; ylikyllästys pidettiin siemennyksen jälkeen yli 1,3:na haihdutuksen avulla. Tämän jälkeen kidemassa siirrettiin 400 l:n jäähdytyskiteyttimeen, jossa sitä kiteytettiin 16 tunnin ajan; kiteytyksen loppuvaiheessa lämpötila oli 55°C.

Massa lingottiin korilingolla, ja pestiin suurella määrällä vettä (noin 100 paino-% kidemassasta). Kidemassa kuivattiin myötävirtakuivurissa kuivalla ilmalla (n. 90°C). Tuote kuivui täysin kuivaksi. Kiteiden pituus oli 20 - 250 µm (pääosa 80 - 200 µm), leveys 10 - 40 µm (pääosa 15 - 25 µm) ja paksuus 3 - 30 µm (pääosa 5 - 10 µm). Saanto oli noin 60 % kalsiumglukonaatista.

Esimerkki 3

7,85 tonnia glukonodeltalaktonia liuotettiin 70 m³:iin vettä noin 80°C:ssa sekoitussäiliössä. Noin 1,70 tonnia kalsiumhydroksidia ("Teollisuushienokalkki", valmistaja Oy Lohja Ab) lietettynä veteen (väkevyys 30 paino-%), kunnes pH oli 5,5, ja liuos suodatettiin. Saa-

10 Liuosta haihdutettiin 90°C:ssa noin 760 mbar:n paineessa, kunnes ylikyllästys oli 1,7 (kuiva-ainepitoisuus 23 paino-%). Tämän jälkeen liuokseen lisättiin kidealkioiksi i-propanoliin lietettyjä kalsiumglukonaattikiteitä (3,0 kg kiteitä 10 litrassa i-propanolia).

15 Haihduttamista jatkettiin 90°C:ssa 20 tuntia, jolloin siemenkiteet kasvoivat pitkiksi sauvamaisiksi kiteiksi. Tämän jälkeen pääosa massasta laskettiin lämpöeristettyyn sekoitussäiliöön, jossa kiteyttäminen jatkui vielä 20 tuntia. Kidemassan kokonaiskuiva-ainepitoisuus oli loppuvaiheessa noin 35 paino-%, ja lämpötila laski luonnollisen jäähtymisen kautta noin 87°C:een ylikyllästyksen lähennel-

20 lessä arvoa 1. Kiteet erotettiin tavallisella korilingolla (valmistaja Landswerk Buckau R Wolf), johon oli asennettu verkko. Rummun ja verkon väliin oli asetettu kangas pidäteleämään pienet kiteet. Kiteet pestiin vedellä (noin 30 paino-% kiteiden määrästä). Erotetut kiteet kuivattiin rum-

30 pukuivurissa (valmistaja A Ahlström Oy) kuivalla ilmalla (90°C). Linkous- ja kuivausvaiheessa hauraat, pitkät kiteet katkeilivat niin, että lopputuotteen kiteitten pituus oli noin 20 - 300 µm (pääosa 100 - 200 µm). Kiteiden leveys oli 10 - 50 µm (pääosa 15 - 30 µm) ja paksuus 5 - 30 µm (pääosa 10 - 15 µm).

Kidesaanto oli noin 55 % kalsiumglukonaatista.

Tuotteen koostumus ja muoto

	Esimerkin 3 mukaan valmistettu	Kaupallinen valmiste Calcium gluconate, anhydrous (Akzo-Chemie)
5	Pitoisuus (EDTA)	99,7 paino-%
	Haihdutushäviö	97,0 paino-%
	IR-absorbanssi (cm^{-1})	> 1,0 "
		1620(s), 1420(s),
		1600(s,sh), 1370(s),
		1370(m), 1330(m),
		1300(m), 1230(m), 1200(m),
		1270(s), 1200(m),
		1100(s), 1040(s), 970(m),
10		1080(s), 1010(s),
		880(m), 820(m,sh)
		930(m), 900(m), 860(m)
	Muoto	kiteinen
		jauhemainen

Esimerkki 4

15 7,85 tonnia glukonodeltalaktonia liuotettiin 80°C :ssa
 70 m^3 :iin vettä sekoitussäiliössä. Lisättiin noin 1,70 ton-
 nia kalsiumhydroksidia ("Teollisuushienokalkki", valmis-
 taja Oy Lohja Ab) lietettynä veteen (väkevyys 30 paino-%),
 kunnes pH oli 5,5, ja liuos suodatettiin. Näin saadun liuok-
 20 sen kuiva-ainepitoisuus oli 11,5 paino-%. Liuos johdettiin
 kiteyttimeen, johon oli jätetty kidejalaksi noin 2500 kg
 kidemassaa.

Liuosta haihdutettiin 90°C :ssa noin 18 tuntia, jonka
 jälkeen pääosa massasta (noin 95 %) laskettiin sekoitus-
 25 säiliöön, jossa kiteyttäminen jatkui vielä 13 tuntia.
 Kidemassan kokonaiskuiva-ainepitoisuus oli loppuvaiheessa
 noin 35 paino-%, ja lämpötila oli alentunut luonnollisen
 jäähtymisen kautta noin 86°C :een ja ylikyllästys lähenteli
 arvoa 1,0.

30 Kiteet erotettiin tavallisella panoslingolla (valmis-
 taja Landswerk Buckau R Wolf), johon oli asennettu verkko.
 Rummun ja verkon väliin oli asetettu kangas pidättelemään
 pienet kiteet. Kiteet pestiin vedellä. Erotetut kiteet
 kuivattiin rumpukuivurissa (valmistaja A Ahlström Oy)
 35 kuivalla ilmalla (90°C).

Kidesaanto oli noin 50 % kalsiumglukonaatista.

Tuotteen ominaisuudet olivat samat kuin esimerkissä 3.

Patenttivaatimukset

1. Kiteinen, kidevedetön kalsiumglukonaatti,
t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu kiteyttä-
5 mällä kalsiumglukonaatin ylikyllästettyä, lievästi hap-
panta vesiliuosta lämpötilassa $50 - 95^{\circ}\text{C}$, edullisesti
noin 90°C :ssa, suuren siemenkidemäärän läsnäollessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kalsiumgluko-
naatti, t u n n e t t u siitä, että kiteiden pituus on
10 $20 - 300\ \mu\text{m}$, pääosa $100 - 200\ \mu\text{m}$, leveys $10 - 50\ \mu\text{m}$,
pääosa $15 - 30\ \mu\text{m}$, ja paksuus $5 - 30\ \mu\text{m}$, pääosa $10 - 15\ \mu\text{m}$.

3. Menetelmä kiteisen, kidevedettömän kalsiumgluko-
naatin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kal-
siumglukonaatti kiteytetään ylikyllästetystä, lievästi hap-
15 pamesta vesiliuoksesta lämpötilassa $50 - 95^{\circ}\text{C}$, edullisesti
noin 90°C :ssa, suuren siemenkidemäärän läsnäollessa.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että ylikyllästys on kiteytyksen
aikana $1,3 - 2,7$, edullisesti $1,7 - 2,3$.

20 5. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että pH on $4,0 - 7,0$, edullisesti
 $5,0 - 6,0$.

6. Patenttivaatimusten 3-5 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että kiteytys suoritetaan kahdessa
25 vaiheessa, ensin lämpötilassa $70-95^{\circ}\text{C}$ 10-25 tunnin ajan,
jolloin liuoksen ylikyllästys pidetään arvossa $1,3 - 2,7$,
edullisesti $1,7 - 2,3$, haihduttamalla osa vedestä, ja jol-
loin saavutetaan 15-40 %:n kidetiheys, kokonaiskuiva-aines-
ta laskettuna, ja sen jälkeen siirretään kiteitä sisältävä
30 seos lämpöeristettyyn sekoitussäiliöön, jossa jälkikitey-
tetään $5 - 70$ tunnin ajan, edullisesti $10 - 30$ tuntia, jona
aikana lämpötila saa laskea enintään $5 - 20^{\circ}\text{C}$, edullisesti
 $0 - 3^{\circ}\text{C}$.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä,
35 t u n n e t t u siitä, että lisätään $0,02 - 0,5\ \%$ siemen-
kiteitä, kalsiumglukonaatin määrästä laskettuna, haihdutus-
kiteytyksen alkuvaiheessa, ylikyllästyksen ollessa yli $1,3$.

8. Patenttivaatimusten 3-6 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että kiteytys suoritetaan kide-
jalkatekniikalla, jolloin kidejalkaa on 1 - 20 paino-%
valmiin kidemassan määrästä, kahdessa vaiheessa, eli ensin
5 lämpötilassa $70 - 95^{\circ}\text{C}$, edullisesti 90°C , liuoksen ylikyl-
lästyksen ollessa 1,3 - 2,7, edullisesti 1,7 - 2,3,
10 - 25 tunnin ajan, jolloin haihdutetaan osa vedestä,
jotta saadaan 15 - 40 paino-%:n kidetiheys, kokonaiskuiva-
aineesta laskettuna, ja sen jälkeen siirretään kiteitä si-
10 sältävä seos lämpöeristettyyn sekoitussäiliöön, jossa jäl-
kikiteytetään 5 - 70 tunnin ajan, edullisesti 10 - 30 tun-
tia, jona aikana lämpötila saa laskea enintään $5 - 20^{\circ}\text{C}$,
edullisesti $0 - 3^{\circ}\text{C}$.

Patentkrav

1. Kristallint, kristallvattenfritt kalciumglukonat, k ä n n e t e c k n a t därav, att det framställs genom
5 kristallisering av övermättad, svagt sur vattenlösning av kalciumglukonat vid en temperatur mellan 50 - 95°C, fördelaktigt ca 90°C, i närvaro av en stor mängd ympkristaller.

2. Kalciumglukonat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att kristallernas längd är
10 20 - 300 µm, huvuddelen 100 - 200 µm, bredd 10 - 50 µm, huvuddelen 15 - 30 µm, och tjocklek 5 - 30 µm, huvuddelen 10 - 15 µm.

3. Förfarande för framställning av kristallint, kristallvattenfritt kalciumglukonat, k ä n n e t e c k n a t därav, att kalciumglukonatet kristalliseras ur
15 en övermättad, svagt sur vattenlösning vid en temperatur mellan 50 - 95°C, fördelaktigt ca 90°C, i närvaro av en stor mängd av ympkristaller.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att övertmättningen under kristalliseringen är 1,3 - 2,7, fördelaktigt 1,7 - 2,3.

5. Förfarande enligt patentkravet 3 eller 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att pH-värdet är 4,0 - 7,0, fördelaktigt 5,0 - 6,0.
25

6. Förfarande enligt patentkraven 3 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att kristalliseringen utförs i två steg, först vid en temperatur 70-95°C i 10-25 timmar, varvid lösningens övertmättning hålles vid värdet
30 1,3 - 2,7, fördelaktigt 1,7 - 2,3, genom att avdunsta en del av vattnet, och varvid en kristalltäthet av 15 - 40 % uppnås, räknat på den totala mängden av torrsubstans, och därefter överförs den kristaller innehållande blandningen till en värmeisolerad behållare med omrörning,
35 där den efterkristalliseras i 5 - 70 timmar, fördelaktigt 10 - 30 timmar, under vilken tid temperaturen får sjunka högst 5 - 20°C, fördelaktigt 0 - 3°C.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att 0,02 - 0,5 % ympkristaller,
räknat på mängden av kalciumglukonat, tillsättes i första
skedet av avdunstningskristalliseringen, varvid övermätt-
ningen är över 1,3.

8. Förfarande enligt patentkraven 3 - 6, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att kristalliseringen utföres
enligt kristallmassympteknik, varvid mängden av kristall-
fot är 1 - 20 vikt-% av mängden av färdig kristallmassa,
i två steg, dvs först vid en temperatur mellan 70 - 95°C,
fördelaktigt 90°C, varvid övermättningen av lösningen är
1,3 - 2,7, fördelaktigt 1,7 - 2,3, i 10 - 25 timmar, var-
vid en del av vattnet avdunstas, så att en kristalltäthet
av 15 - 40 vikt-% uppnås, räknat på den totala mängden
av torrsubstans, och därefter överförs den kristaller in-
nehållande blandningen till en värmeisolerad behållare
med omrörning, där den efterkristalliseras i 5 - 70 tim-
mar, fördelaktigt 10 - 30 timmar, under vilken tid tem-
peraturen får sjunka högst 5 - 20°C, fördelaktigt 0 - 3°C.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Process Technol. Proc. 1984, 2 p. 425-8.