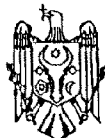




MD 4504 C1 2018.03.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4504** (13) **C1**
(51) Int.Cl.: *C07C 59/255* (2006.01)
C07C 51/02 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2016 0043 (22) Data depozit: 2016.04.13	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2017.08.31, BOPI nr. 8/2017
(71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ "INSTITUTUL ȘTIINȚIFICO-PRACTIC DE HORTICULTURĂ ȘI TEHNOLOGII ALIMENTARE", MD (72) Inventator: BOUNEGRU Tudor, MD (73) Titular: INSTITUȚIA PUBLICĂ "INSTITUTUL ȘTIINȚIFICO-PRACTIC DE HORTICULTURĂ ȘI TEHNOLOGII ALIMENTARE", MD	

(54) **Procedeu de obținere a acidului tartric din tartratul de calciu obținut din
deșeuri vinicole**

(57) **Rezumat:**

1
Prezenta invenție se referă la domeniul de obținere a acizilor organici alimentari, și anume la un procedeu de obținere a acidului tartric din tartratul de calciu obținut din deșeuri vinicole.

Procedeu, conform invenției, include umectarea cu apă a tartratului de calciu la temperatura de 85...90°C, solubilizarea acestuia cu acid ortofosforic de 5,0...8,5% la

2
temperatura de 85...90°C, neutralizarea excesului de acid cu carbonat de calciu, decantarea sau filtrarea precipitatului obținut, tratarea soluției cu hexacianoferat(II) de calciu, filtrarea precipitatului obținut, purificarea soluției cu cărbune activ și cristalizarea acidului tartric.

Revendicări: 1

MD 4504 C1 2018.03.31

(54) Process for producing tartaric acid from calcium tartrate obtained from wine-making waste

(57) Abstract:

1

The present invention relates to the field of production of edible organic acids, namely to a process for producing tartaric acid from calcium tartrate obtained from wine-making waste.

The process, according to the invention, comprises wetting the calcium tartrate with water at a temperature of 85...90°C, solubilizing it with orthophosphoric acid of

2

5.0...8.5% at a temperature of 85...90°C, neutralizing the acid excess with calcium carbonate, decanting or filtering the resulting precipitate, treating the solution with calcium hexacyanoferrate(II), filtering the resulting precipitate, cleaning the solution with activated carbon, and crystallizing the tartaric acid.

Claims: 1

(54) Способ получения винной кислоты из тартрата кальция полученного из отходов виноделия

(57) Реферат:

1

Настоящее изобретение относится к области получения пищевых органических кислот, а именно к способу получения винной кислоты из тартрата кальция полученного из отходов виноделия.

Способ, согласно изобретению, включает смачивание тартрата кальция водой при температуре 85...90°C, его перевод в растворимое состояние 5,0...8,5%-ной ортофосфорной кислотой при

2

температуре 85...90°C, нейтрализацию избытка кислоты карбонатом кальция, декантацию или фильтрование полученного осадка, обработку раствора гексацианоферратом(II) кальция, фильтрование полученного осадка, очистку раствора активированным углем и кристаллизацию винной кислоты.

П. формулы: 1

Descriere:

Prezenta invenție se referă la acizii organici alimentari, și anume la un procedeu de obținere a acidului tartric din tartratul de calciu provenit din deșeurile vinicole.

5 Deșeurile vinicole ca vinasa, drojdiile de vin și tescovina sunt o sursă importantă de obținere a acidului tartric, care se utilizează pe larg în industria alimentară și farmaceutică [1].

10 Sunt cunoscute mai multe procedee de obținere a acidului tartric din deșeuri vinicole, inclusiv din tartratul de calciu, unele dintre acestea prevăd utilizarea ionților pentru obținerea directă a acidului tartric din soluțiile apoase care îl conțin [2]. În acest caz nu mai este necesară precipitarea acidului sub formă de tartrat de calciu, dezavantajul procedurii constă în aceea că odată cu acidul tartric se vor separa și alți acizi prezenți în deșeurile vinicole.

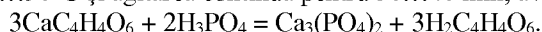
15 Un alt procedeu de obținere a acidului tartric din deșeuri vinicole include extragerea acestuia sub formă de tartrat de calciu, transformarea tartratului de calciu în tartrat de sodiu (care este solubil în apă) și trecerea soluției de tartrat de sodiu printr-o coloană de cationit KY-2-8C în formă H [3]. Dezavantajul procedurii constă în utilizarea cationitului KY-2-8C, care este un polimer de sinteză chimică și conține sub formă de deșeuri inclusiv monomeri care sunt toxici și trec în produsul final – acidul tartric. Acidul tartric obținut printr-un asemenea procedeu nu poate fi folosit în industria farmaceutică sau alimentară. Un alt dezavantaj este capacitatea limitată de schimb al ionților, ceea ce ar necesita cantități considerabile de mari de ionit pentru a lansa o producție la nivel industrial.

20 Se cunoaște un procedeu care prevede dizolvarea pietrei de vin în soluție de acid clorhidric de 15%, filtrarea soluției, extracția cu soluție de Amberlite LA-2 în acetat de butil și tratarea cu HCl până la pH-ul egal cu 2,5...3, apoi amestecul se lasă pentru a se separa fazele, stratul apos se separă și se supune distilării azeotrope a apei prin adăugare de xilen. Cristalele de acid tartric obținute se separă și se usucă [4]. Produsul final, fiind adesea impurificat cu xilen, nu poate fi utilizat în industria farmaceutică sau alimentară.

30 Cea mai apropiată soluție este procedeul clasic de obținere a acidului tartric, care prevede tratarea tartratului de calciu cu acid sulfuric, în rezultatul căreia în soluție trece acidul tartric, iar calciul se precipită sub formă de sulfat de calciu. Procedeul include tratarea soluției de acid tartric obținut cu hexacianoferat (II) de potasiu pentru înlăturarea metalelor grele, precum și trecerea soluției printr-o coloană de cărbune activ pentru înlăturarea pigmentilor organici. Ulterior soluția de acid tartric obținută se supune concentrării în vid la temperaturi relativ joase pentru a nu provoca descompunerea acidului tartric [5]. Produsul astfel obținut nu conține substanțe toxice și poate fi utilizat în industria alimentară și farmaceutică.

35 Dezavantajul procedurii constă în faptul că în rezultatul utilizării acidului sulfuric se obține ca deșeu sulfat de calciu cristalohidrat (ghips), care este relativ solubil în apă, astfel regăsindu-se ca impurități în produsul final. Pentru purificare sunt efectuate una sau mai multe recristalizări, astfel mărindu-se durata procesului tehnologic. Un alt dezavantaj constă în faptul că pentru înlăturarea metalelor grele se utilizează hexacianoferat (II) de potasiu, ca rezultat formându-se albastru de Prusia și alți compuși similari, care sunt toxici și care nu sunt denocivizați.

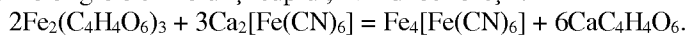
40 Procedeul de obținere a acidului tartric din tartratul de calciu obținut din deșeuri vinicole înlătură toate dezavantajele menționate prin aceea că include umectarea tartratului la temperatura de 85...90°C cu ape de spălare rezultate din procedeul tehnologic respectiv, solubilizarea acestuia cu o cantitate echimolară de acid fosforic de 5,0...8,5% încălzit la 85...90°C și agitarea continuă pentru 30...40 min, având loc reacția de schimb:



50 Deoarece tartratul de calciu utilizat poate conține impurități de carbonat de calciu și altele, după reacția de solubilizare ar putea rămâne urme de acid fosforic care se înlătură prin adăugare de praf de cretă (carbonat de calciu). După 4...6 ore, suspensia obținută se separă de soluție prin decantare sau filtrare, precipitatul se spală cu o porție de alicotă de apă distilată sau dedurizată încălzită la 85...90°C, se agită timp de 30...40 min și se decantează sau filtrează după 4...6 ore. Soluția obținută este adăugată la cea decantată/filtrată anterior.

55 Etapa fiind repetată întocmai pentru evitarea pierderilor de acid tartric, doar că soluția obținută la decantare/filtrare se utilizează pentru umectarea tartratului de calciu inițial al următoarei partide de producere (conform primei etape a procedurii prezent). Lichidul

sumar obținut se tratează cu soluție de hexacianoferat (II) de calciu pentru înlăturarea metalelor grele ca fierul și cuprul, având loc reacția:



- 5 Precipitatul format se filtrează și se denocivizează conform (MD 2358 F1 2004.01.31), soluția de acid tartric obținută se purifică prin trecerea acesteia printr-o coloană cu cărbune activ. Cristalizarea acidului tartric din soluția finală se efectuează prin evaporarea acesteia sub vacuum la o temperatură de cel mult 70°C.

- 10 Prezenta invenție rezolvă toate problemele expuse anterior datorită înlocuirii acidului sulfuric cu acidul fosforic, care în reacția cu tartratul de calciu va forma același acid tartric și fosfat de calciu în calitate de deșeu, care, spre deosebire de sulfatul de calciu, este mai puțin solubil în apă ($\text{PS}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2,0 \cdot 10^{-29}$, $\text{PS}(\text{CaSO}_4) = 9,1 \cdot 10^{-6}$ conform: Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитический химии. Химия, Москва, 1971, 454 p., p. 96). Astfel, acidul tartric se obține relativ pur din prima etapă a procedurii, fără a fi necesară o recristalizare ulterioară, reducându-se astfel numărul de etape efectuate pentru obținerea acidului tartric cu o puritate relativ înaltă. Deșeurile formate (fosfatul de calciu) poate fi valorificat ca îngrășământ mineral de fosfor sub formă de făină de fosfor și superfosfat simplu sau dublu.

- 20 Un alt avantaj al invenției se datorează faptului că pentru înlăturarea metalelor grele se utilizează hexacianoferatul (II) de calciu, care în reacția cu metalele grele, cum ar fi fierul și cuprul formează hexacianoferati (II), foarte puțin solubili în apă, și mici cantități de tartrat de calciu, care la fel este foarte puțin solubil în apă. Astfel, metalele grele putând fi înlăturate cantitativ prin precipitare-filtrare.

- 25 Așadar, rezultatul tehnic al invenției se datorează utilizării acidului fosforic în calitate de reagent de solubilizare a acidului tartric din materia primă (tartratul de calciu) și a hexacianoferatului (II) de calciu pentru precipitarea și eliminarea metalelor grele.

- reducerea numărului de etape tehnologice necesare pentru a obține acid tartric susceptibil utilizării acestuia în industria alimentară și farmaceutică;
- obținerea acidului tartric cu o puritate relativ înaltă chiar după etapa de solubilizare cu acid fosforic;
- 30 - valorificarea deșeurilor (fosfatul de calciu) ca îngrășământ mineral de fosfor sub formă de făină de fosfor sau superfosfați.

Exemplu de realizare a invenției

- Intr-un pahar din sticlă de 1000 mL s-au introdus 200 mL de apă de spălare a precipitatului de fosfat de calciu, apoi la o amestecare continuă a fost adăugat pentru 35 umectare 100 g de tartrat de calciu. Suspensia obținută a fost încălzită la temperatura de 90°C, la o amestecare continuă au fost adăugate 388 mL de soluție de acid fosforic de 8,5% și după 30...40 min de amestecare continuă a fost neutralizat excesul de acid fosforic prin adăugare de carbonat de calciu. Suspensia a fost lăsată pentru 4 ore să se separe straturile, apoi a fost decantată, precipitatul spălat cu o porție alicotă de apă distilată a fost lăsat pentru 40 4 ore să se separe straturile, apoi lichidul a fost decantat și adăugat la lichidul obținut anterior. Precipitatul restant a fost tratat cu altă parte alicotă de apă distilată, s-a amestecat și s-a lăsat pentru 4 ore să se separe straturile, apoi a fost filtrat, soluția obținută urmează a fi utilizată pentru umectarea unei noi porții de tartrat de calciu.

- 45 Lichidul sumar obținut după tratarea cu acid fosforic a fost tratat cu hexacianoferat (II) de calciu pentru a înlătura urmele de fier și cupru. Suspensia astfel formată a fost lăsată pentru 24 ore, apoi filtrată prin filtru din hârtie cu bandă albastră (dacă soluția rămâne colorată, ea ar fi fost trecută printr-o coloană cu cărbune activ, coloana se spală cu două porții de apă distilată). Soluția incoloră de acid tartric obținută a fost evaporată până la apariția primelor cristale de acid pe pereții vasului într-un aparat rotor de evaporare in vacuum la o 50 temperatură de cel mult 70°C. Amestecul obținut a fost trecut cantitativ într-un pahar care se răcește treptat la temperatura camerei, apoi a fost pus într-un frigider la temperatura de 5...6°C pentru 24 ore. Acidul tartric cristalin a fost separat prin filtrare și uscat la temperatura camerei. Soluția restantă a fost din nou supusă evaporării și cristalizării. După prima evaporare s-au obținut 49,5 g de acid tartric, ceea ce constituie un randament de 62%. După a 55 doua evaporare-cristalizare s-au mai obținut 16,7 g de acid tartric, ceea ce constituie încă 21%, randamentul final fiind de 83%.

Analiza fizico-chimică a acidului tartric obținut a demonstrat că el se încadrează perfect în parametrii prevăzuți de standardul GOST 21205-83 – Parametrii tehnici ai acidului tartric alimentar.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Разуваев Н.И. Комплексная переработка вторичных продуктов виноделия. Москва, Пищевая промышленность, 1975, 168 p.
2. Ковалёв В. А., Черненко Е. И., Константинов Е. Н. Извлечение пищевых кислот из отходов виноделия методом ионного обмена. Бутлеровские Сообщения, 2001, vol. 2, nr. 5. regăsit pe internet: https://chem.kstu.ru/butlerov_comm/vol2/cd-a2/data/jchem&cs/russian/n5/1vr77/77.htm
3. RU2087461 C1 1997.08.20
4. MD2407 F1 2004.03.31
5. Смирнов В. А. Пищевые кислоты (лимонная, молочная, винная). Москва, Легкая и пищевая промышленность, 1983, p. 225-227

Descrierea se publică în redacția solicitantului

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a acidului tartric din tartratul de calciu obținut din deșeuri vinicole care include umectarea cu apă a tartratului la temperatura de 85...90°C, solubilizarea acestuia cu acid, neutralizarea excesului de acid cu carbonat de calciu, decantarea sau filtrarea precipitatului obținut, tratarea soluției cu hexacianoferat(II) de calciu, filtrarea precipitatului obținut, purificarea soluției cu cărbune activ și cristalizarea acidului tartric, **caracterizat prin aceea că** la solubilizare se utilizează acid ortofosforic de 5,0...8,5% la temperatura de 85...90°C.

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: a 2016 0043 (22) Data depozit: 2016.04.13 (71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ "INSTITUTUL ȘTIINȚIFICO-PRACTIC DE HORTICULTURĂ ȘI TEHNOLOGII ALIMENTARE", MD (54) Titlul: Procedeu de obținere a acidului tartric din tartratul de calciu obținut din deșeuri vinicole (32) Data de prioritate recunoscută: Raport de documentare internațională: ☐ da		
II. Clasificarea obiectului invenției:		
(51) Int.Cl: <i>C07C 59/255</i> (2006.01) <i>C07C 51/02</i> (2006.01)		
III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)		
MD - Intern « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta): a) <i>C07C 59/255 C07C 51/02</i> b) termeni caracteristici în limba română: acid tartric, tartrat de calciu, acid fosforic, H_3PO_4, hexacianofierat(II) de calciu, $Ca_2[Fe(CN)_6]$. "Worldwide" (Espacenet): a) <i>C07C 59/255 C07C 51/02</i> b) termeni caracteristici în limba engleză: tartaric acid, calcium tartrate, phosphoric acid, H_3PO_4, calcium hexacyanoferrate(II), $Ca_2[Fe(CN)_6]$. EA, CIS (Eapatis), FIPS(RU), SU: a) <i>C07C 59/255 C07C 51/02</i> b) termeni caracteristici în limba rusă: винная кислота, тартрат кальция, фосфорной кислоты, H_3PO_4, гексацианоферрат кальция (II), $Ca_2[Fe(CN)_6]$.		
IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
https://www.google.com/ http://www.cjm.asm.md/ http://studiamsu.eu/ https://link.springer.com/		
V. Documente considerate a fi relevante		
Categorია*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D	Разуваев Н.И. Комплексная переработка вторичных продуктов виноделия. Москва, Пищевая промышленность, 1975, 168 p.	1
A, D	Ковалёв В. А., Черненко Е. И., Константинов Е. Н. Извлечение пищевых кислот из отходов виноделия методом ионного обмена, regăsit pe internet: https://chem.kstu.ru/butlerov_comm/vol2/cd-a2/data/jchem&cs/russian/n5/1yr77/77.htm	1

A, D	RU2087461 C1 1997.08.20	1
A, D	MD2407 F1 2004.03.31	1
A, D, C	Смирнов В. А. Пищевые кислоты (лимонная, молочная, винная). Москва, Легкая и пищевая промышленность, 1983, p. 225-227	1, 3
A	US2303607 A 1942.12.01 p. 1, col. 2, r. 1-3, 30-35 p. 2, col. 1, r. 19-24	1, 3
A	US3116332 A 1963.12.31 p. 2, col. 2, r. 1-7	1
A	GB190911694 A 1910.03.03	1
A	US2303603 A 1942.12.01	1
A	US2430855 A 1947.11.18	3
A	US3069230 A 1962.12.18	1
A	WO0147856 A1 2001.07.05	1
A	US2005085665 A1 2005.04.21	1
A	US6534678 B1 2003.03.18	1

*** categoriile speciale ale documentelor citate:**

A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri

Data finalizării documentării	2017.02.28
Examinator:	STAFI Radu