



MD 3014 F1 2006.03.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3014** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) Int. Cl.: *C12H 1/02* (2006.01)
C12G 3/00 (2006.01)
C01B 17/48 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2005 0169 (22) Data depozit: 2005.06.16	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2006.03.31, BOPI nr. 3/2006
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: BOUNEGRU Tudor, MD; SANDU Ion, RO; BARBA Nicanor, MD; BOȚAN Victor, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de eliminare a anhidridei sulfuroase din distilatul de vin**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la industria vinicolă și anume la un procedeu de eliminare a anhidridei sulfuroase din distilatul de vin.

Esența invenției constă în aceea că procedeul include introducerea în distilat a pulberii de carbonat sau a hidroxidului de calciu în exces molar de 1,2...1,5 față de anhidrida sulfuroasă din disti-

2
latul de vin, agitarea și eliminarea precipitatului format. Totodată, hidroxidul de calciu se utilizează sub formă de var stins sau de lapte de var. În cazul în care se formează un exces de bază în distilat, prin el se barbotează dioxid de carbon(IV).

Revendicări: 4

10

MD 3014 F1 2006.03.31

MD 3014 F1 2006.03.31

3

Descriere:

Invenția se referă la industria vinicolă, și anume la un procedeu de eliminare a anhidridei sulfuroase din distilatul de vin.

5 Este cunoscut faptul că la obținerea distilatului din vinuri, care anterior au fost tratate cu anhidridă sulfuroasă, în procesul de distilare a alcoolului are loc antrenarea anhidridei sulfuroase, care se regăsește în distilatul de vin diminuând cu mult calitatea acestuia. În cazul în care materia primă supusă distilării conține anhidridă sulfuroasă în distilatul de vin obținut se administrează o bază alcalină și permanganat de potasiu [1] cu sau fără redistilare, ori se efectuează o distilare fracționară a materiei prime cu înlăturarea fracției ce conține anhidridă sulfuroasă, însă cu această fracție se pierde cantități considerabile de distilat de vin. Acest fapt prezintă un mare dezavantaj al tehnologiilor utilizate.

10 Mai este cunoscut procedeu, conform căruia pentru eliminarea anhidridei sulfuroase din distilatul de vin se administrează praf de var nestins, care este un material relativ ieftin și eficient, astfel oxidul de calciu absoarbe efectiv anhidrida sulfuroasă din distilatul de vin, substanțele cu proprietăți acide, unele substanțe cu iz de ars, de drojdii și mușegai [2].

15 Însă acest procedeu are unele dezavantaje, care limitează aplicarea lui, și anume:

- oxidul de calciu este foarte instabil în timp, deoarece absoarbe dioxidul de carbon (IV) și vaporii de apă din aer;
- 20 - oxidul de calciu înainte de administrare necesită o mărunțire prealabilă până la particule fine (pulbere) pentru a mări suprafața de contact; astfel apar următoarele probleme: de a găsi o moară (cu bile) pentru măcinarea lui, a crea un mediu inert fără CO_2 și H_2O și a asigura măsurile de protecție a organelor respiratorii ale lucrătorilor contra prafului de oxid de calciu care este foarte toxic;
- administrarea în exces a CaO în distilatul de vin poate provoca crearea unui mediu bazic, care este inadmisibil pentru produsele alimentare;
- 25 - oxidul de calciu administrat într-un mediu apos provoacă încălzirea puternică a lichidului, deoarece reacția dintre oxidul de calciu și apă este exotermică.

30 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în faptul că pentru înlăturarea anhidridei sulfuroase din distilatul de vin se utilizează hidroxid de calciu (sub formă de praf sau de suspensie apoasă) sau carbonat de calciu (praf), care sunt tehnologic mai ușor de utilizat, totodată sunt ecologice, ieftine, accesibile și nu diminuează calitatea distilatului de vin. Prin metoda dată poate fi coborâtă concentrația anhidridei sulfuroase în distilatul de vin până la 7...8 mg/l.

35 Esența invenției constă în aceea că procedeu include introducerea în distilat a pulberii de carbonat sau a hidroxidului de calciu în exces molar de 1,2...1,5 față de anhidrida sulfuroasă din distilatul de vin, agitarea și eliminarea precipitatului format. Totodată, hidroxidul de calciu se utilizează sub formă de var stins sau de lapte de var. În cazul în care se formează un exces de bază în distilat, prin el se barbotează dioxid de carbon(IV).

40 Rezultatul invenției constă în utilizarea în calitate de reactiv pentru înlăturarea anhidridei sulfuroase din distilatul de vin a pulberii de calcar sau de var stins, sau a laptelui de var, care sunt niște materiale ecologice, mai ieftine și tehnologic mai ușor de utilizat.

Anhidrida sulfuroasă se elimină din distilatele de vin ce conțin anhidridă sulfuroasă sub formă de acid sulfuros, ce depășește concentrația admisibilă, care este determinată în prealabil.

45 Pentru eliminarea anhidridei sulfuroase se folosește pulbere de var stins, făină de calcar sau lapte de var, se determină cota parte a substanței active din acesta, exprimată în procente, pe baza ecuațiilor reacțiilor chimice (1,2), se calculează masa materialului, necesară pentru separarea prin sedimentare a acidului sulfuros. Masa materialului se ia în exces molar de 1,2...1,5 față de acidul sulfuros conținut.

În continuare sunt prezentate ecuațiile chimice conform cărora au fost efectuate calculele:



55 Pentru eliminarea anhidridei sulfuroase distilatul de vin se introduce într-un vas prevăzut cu agitator mecanic, astfel ca volumul lichidului (măsurat prealabil) să nu depășească 3/4 din volumul vasului. Materialul utilizat pentru eliminarea anhidridei sulfuroase se introduce treptat sub agitare continuă, pentru a preveni aglomerarea. Pe parcursul agitării se urmărește variația pH-ului cu hârtie indicator. Când dispersia obținută atinge pH-ul 6,7...7,5, procesul de agitare se oprește, suspensia se lasă în repaus pentru separarea fazelor sau se filtrează printr-un filtru-carton. Distilatul de vin decantat sau filtrat este analizat la prezența acidului sulfuros rezidual. Dacă concentrația lui este mai

MD 3014 F1 2006.03.31

4

mică ca norma admisibilă – distilatul de vin va fi utilizat în diverse procese industriale, iar dacă concentrația acidului sulfuros este mai mare se efectuează o nouă tratare a distilatului de vin cu materialul utilizat în aceleași condiții. După decantare sau filtrare în distilatul de vin din nou se determină concentrația acidului sulfuros. Tratamentul se repetă până când concentrația acidului sulfuros coboară sub limitele admisibile.

Se impune tratarea repetată datorită faptului că materialul utilizat are suprafață activă mică. Deoarece reacția de îndepărtare a acidului sulfuros decurge la suprafața pulberii de hidroxid de calciu sau de calcar reacția are loc doar pe suprafața particulelor. Cu cât mărimea particulelor materialului va fi mai mică cu atât reacția va decurge mai stoichiometric și nu va fi nevoie de tratări repetate.

În cazurile când se utilizează suspensia de lapte de var acidul sulfuros din distilatul de vin se înlătură după prima tratare. Nu se recomandă de utilizat un exces mare de lapte de var, deoarece pH soluției poate crește peste limitele admisibile (vezi tabelul 2). În asemenea caz se recomandă de a barbota dioxid de carbon (IV) prin soluție pentru a neutraliza excesul de hidroxid de calciu. În urma acestei tratări se formează carbonat de calciu, care se sedimentează împreună cu sulfitul de calciu.

Exemple de realizare a procedurii

Exemplul 1

Utilizarea pulberii de hidroxid de calciu ca material pentru eliminarea anhidridei sulfuroase din distilatul de vin.

Caracteristica materialului:

formula chimică a substanței active $\text{Ca}(\text{OH})_2$

conținutul substanței active, % 85

pulbere cu diametrul particulelor mai mic ca 0,1 mm.

Distilatul de vin utilizat reprezintă fracția estero-aldehidică a distilatului de vin cu următoarele caracteristici:

alcool etilic (%vol) 69,2

acid sulfuros (mg/dm^3) 2496

alcooli superiori ($\text{mg}/100 \text{ cm}^3$) 18,9

aldehide sumare ($\text{mg}/100 \text{ cm}^3$) 145

esteri sumari ($\text{mg}/100 \text{ cm}^3$) 1690

alcool metilic (mg/dm^3) 2100.

Masa pulberii de var stins pentru înlăturarea acidului sulfuros se calculează după următoarea formulă:

$$m_{(\text{var stins})}, \text{g} = \frac{V(\text{distilat de vin}) \cdot C(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot W(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{0,000902 \cdot 100} \cdot 100\%$$

unde: $V(\text{distilat de vin})$, este volumul distilatului de vin, în litri;

$C(\text{H}_2\text{SO}_3)$ - concentrația acidului sulfuros în distilatul de vin, în mg/l (dm^3); $W(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ - concentrația substanței active în pulberea de var stins, în %.

Pentru 250 ml de distilat de vin masa stoichiometrică a pulberii de var va fi:

$$m_{(\text{var stins})}, \text{g} = 0,000902 \cdot 0,25 \cdot 2496 \cdot 100 / 85 = 0,662 \text{ g.}$$

Considerând că se ia un exces molar de 1,5 ori vom avea 0,993 g, adică aproximativ un gram de pulbere de var stins.

Într-un pahar de 400 ml cu fundul plat așezat pe un agitator magnetic se iau 250 ml distilat de vin. În timpul agitării lichidului în el se adaugă 1g de pulbere de var stins. Periodic, cu o hârtiuță de indicator se controlează mediul lichidului. Agitația continuă până când mediul soluției nu devine neutru, care se controlează mai precis cu pH-metrul. Dacă mediul soluției este între 6,5...7,5 agitația se stopează și suspensia se filtrează prin filtru cu dungă albă. În soluția formată se determină concentrația alcoolilor metilic, etilic, alcoolilor superiori, anhidridelor, esterilor și a acidului sulfuros. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1. Același experiment se efectuează cu pulbere de var stins luată în raport molar de 1,2 față de acidul sulfuros din distilatul de vin. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.

Exemplul 2

Utilizarea pulberii de carbonat de calciu (făină de calcar) ca material pentru eliminarea anhidridei sulfuroase din distilatul de vin.

Caracteristica materialului:

formula chimică a substanței active CaCO_3

conținutul substanței active, % 82

pulbere cu diametrul particulelor mai mic ca 0,1 mm.

MD 3014 F1 2006.03.31

5

Distilatul de vin utilizat este același ca și în exemplul 1.

Masa pulberii de calcar pentru înlăturarea acidului sulfuros se calculează după următoarea formulă:

$$m_{(\text{calcar})}, g = 0,0012195 \cdot \frac{V(\text{distilat de vin}) \cdot C(\text{H}_2\text{SO}_3)}{W(\text{CaCO}_3)} \cdot 100\%,$$

unde: **V(distilat de vin)** este volumul distilatului de vin, în litri;

C(H₂SO₃) - concentrația acidului sulfuros în distilatul de vin, în mg/l (dm³); **W(CaCO₃)** - concentrația substanței active în pulberea de calcar, în %.

10 În continuare calculele și experimentul propriu-zis se efectuează în același mod ca și în exemplul 1. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 1 și 2.

Exemplul 3

Utilizarea suspensiei apoase de hidroxid de calciu (lapte de var) ca material pentru eliminarea anhidridei sulfuroase din distilatul de vin.

15 Caracteristica materialului:

formula chimică a substanței active Ca(OH)₂

conținutul substanței active, % 42

suspensie apoasă cu diametrul particulelor mai mic ca 0,1 mm.

Distilatul de vin utilizat este același ca și în exemplul 1.

20 Masa materialului utilizat (var stins, pulbere) pentru înlăturarea anhidridei sulfuroase se calculează după următoarea formulă:

$$m_{(\text{lapte de var})}, g = 0,000902 \cdot \frac{V(\text{distilat de vin}) \cdot C(\text{H}_2\text{SO}_3)}{W(\text{Ca(OH)}_2)} \cdot 100\%$$

25 unde: **V(distilat de vin)** este volumul distilatului de vin, în litri;

C(H₂SO₃) - concentrația acidului sulfuros în distilatul de vin, în mg/l (dm³); **W(Ca(OH)₂)** - concentrația substanței active în materialul utilizat, în %.

În continuare calculele și experimentul propriu-zis se efectuează în același mod ca și în exemplul 1.

30 Deoarece laptele de var luat în exces a ridicat pH soluției a fost nevoie de a barbota oxid de carbon (IV) prin suspensia formată pentru a coborî pH soluției de la 9,2 până la 7,1. După aceasta suspensia a fost filtrată. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 1 și 2.

Tabelul 1

35

Eliminarea anhidridei sulfuroase prin adăugarea materialului în exces molar de 1,5

Indicii distilatelor	Până la tratare	După tratare conform procedurii prin utilizarea		
		pulberii de var stins, 1,5 exces molar	pulberii de calcar, 1,5 exces molar	laptelui de var, 1,5 exces molar
Concentrația alcoolului, % vol.	69,2	68,8	67,0	66,8
Concentrația în masă a acidului sulfuros, mg/100 cm ³	2496	18	22	7
Concentrația în masă a anhidridelor, recalculate după anhidrida acetică, mg/100 cm ³	145	120	133	104
Concentrația în masă a esterilor, recalcuțați după etilacetat, mg/100 cm ³	1690	1358	1454	1311
Concentrația în masă a alcoolilor superiori, mg/100 cm ³	18,9	18,1	18,4	17,2
Concentrația în masă a alcoolului metilic, g/100 dm ³	2,1	2,0	2,0	1,8
PH soluției	1,98	6,8	6,2	9,2 (7,1)*

* pH soluției după tratarea cu CO₂

MD 3014 F1 2006.03.31

6

Tabelul 2

Eliminarea anhidridei sulfuroase prin adăugarea materialului în exces molar de 1,2

Indicii distilatelor	Până la tratare	După tratare conform procedurii prin utilizarea		
		pulberii de var stins, 1,2 exces molar	pulberii de calcar, 1,2 exces molar	laptelui de var, 1,2 exces molar
Concentrația alcoolului, % vol.	69,2	69,0	67,4	67,1
Concentrația în masă a acidului sulfuros, mg/100 cm ³	2496	21	28	8
Concentrația în masă a anhidridelor, recalculate după anhidrida acetică, mg/100 cm ³	145	121	131	107
Concentrația în masă a esterilor, recalculați după etilacetat, mg/100 cm ³	1690	1363	1461	1322
Concentrația în masă a alcoolilor superiori, mg/100 cm ³	18,9	18,1	18,1	17,9
Concentrația în masă a alcoolului metilic, g/100 dm ³	2,1	2,0	2,0	1,8
PH soluției	1,98	6,30	6,20	6,80

5

(57) Revendicări:

- 10 1. Procedeu de eliminare a anhidridei sulfuroase din distilatul de vin, care include introducerea în distilat a pulberii de carbonat sau a hidroxidului de calciu în exces molar de 1,2...1,5 față de anhidrida sulfuroasă din distilatul de vin, agitarea și eliminarea precipitatului format.
2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** hidroxidul de calciu se utilizează sub formă de var stins.
- 15 3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** hidroxidul de calciu se utilizează sub formă de lapte de var.
4. Procedeu, conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** pentru neutralizarea excesului de bază în soluție prin ea se barbotează dioxid de carbon(IV).

20

(56) Referințe bibliografice:

1. Гитенштейн Е.М., Каратун Т.А. Крепкие напитки из нестандартного фруктового сырья (обзор). Кишинев, Институт экономических исследований и научно-технической информации, 1967, с.16
2. MD 2500 G2 2004.07.31

Şef Secție:

GUŞAN Ala

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

LOZOVANU Maria

(21) Nr. depozit: a 2005 0169			
(22) Data depozit: 2005.06.16			
(51) : Int.Cl. C12H 1/02 (2006.01) C12G 3/00 (2006.01) C01B 17/48 (2006.01)			
Titlul : Procedeu de eliminare a anhidridei sulfuroase din distilatul de vin			
(71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD			
Termeni caracteristici : Procedeu de eliminare a anhidridei sulfuroase din distilatul de vin			
Способ удаления сернистого ангидрида из винного дистиллята			
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))			
MD baza de date 1994-2005, EA buletine oficial 1995-2005, SU colecția de certificate, inclusiv și colecția „nepublică” 1970-1991 Int.Cl. C12H 1/02 (2006.01) C12G 3/00 (2006.01) C01B 17/48 (2006.01)			
II. Documente considerate ca relevante			
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate	
	1. Гитенштейн Е.М., Каратун Т.А. Крепкие напитки из нестандартного фруктового сырья (обзор). Кишинев, Институт экономических исследований и научно-технической информации, 1967, с.16	1	
	2. MD 2500 G2 2004.07.31	1	
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează	
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate	
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției	
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă	
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate	
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente	
Data finalizării documentării		2006.01.20	
Examinatorul		EGOROVA Tamara	