



MD 2407 G2 2004.03.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2407** (13) **G2**
(51) Int. Cl.⁷: C 07 C 51/42, 51/43

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2002 0295 (22) Data depozit: 2002.12.23	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.03.31, BOPI nr. 3/2004
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: MEREUȚĂ Aliona, MD; ONISCU Corneliu, RO; COVALIOV Victor, MD; DUCA Gheorghe, MD; VACARCIUC Liviu, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de obținere directă a acidului tartric din produsele vinicole secundare**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la domeniul de tratare și
utilizare a deșeurilor industriei vinicole pentru
obținerea acidului tartric, care poate fi utilizat în
industria chimică, farmaceutică și alimentară,
precum și în radiotehnică și electronică.

Procedeul include dizolvarea compușilor tartrici
în apă, filtrarea soluției, extracția prin schimb ionic
a acidului tartric și cristalizarea acestuia, totodată
dizolvarea compușilor tartrici se efectuează prin
tratarea produselor vinicole secundare, cu excepția
borhotului, cu acid clorhidric, în calitate de agent de
extracție se folosește un anionit puternic bazic din
grupa aminelor secundare dizolvat în solvent polar,
extracția acidului tartric din soluția apoasă se

2
efectuează prin tratarea acestuia cu anionitul men-
ționat într-un regim continuu cu circulația fazelor în
contracurent, separarea fazelor, tratarea fazei orga-
nice cu acid clorhidric până la pH 2,5...3,0, iar din
soluția apoasă rezultată se cristalizează acidul tartric
prin distilarea azeotropă a apei cu p-xilen. În calitate
de anionit se folosește Amberlite LA-2, iar în cali-
tate de solvent polar – acetatul de butil.

10
Rezultatul invenției constă în majorarea efica-
cității procesului de obținere a acidului tartric, mărirea
gradului de puritate a produsului obținut – 99,1%,
reducerea consumului de reactivi chimici și lărgirea
bazei de materie primă.

15
Revendicări: 3

MD 2407 G2 2004.03.31

Descriere:

Invenția se referă la domeniul de tratare și utilizare a deșeurilor industriei vinicole în scopul obținerii acidului tartric cristalic, care poate fi utilizat în industria chimică, farmaceutică și alimentară, precum și în radiotehnică și electronică, și poate fi folosită la întreprinderile vinicole și la cele specializate de tratare a deșeurilor.

Se cunoaște procedeul de obținere a acidului tartric din deșeurile vinicole [1], care constă în faptul că compușii tartrici din diferite deșeuri vinicole se extrag cu apă, se precipită sub formă de săruri de calciu, se eliberează acidul tartric prin adăugare de acid sulfuric, se separă soluția de ghipsul format, se tratează soluția obținută cu ferocianură de potasiu și cărbune activ, se concentrează soluția purificată în vid la temperatura de 65...70°C până la sedimentarea a 10% din acidul tartric prezent în soluție, apoi soluția se răcește timp de 5...6 ore până la 26...22°C cu viteza de răcire de 15 grade/oră în timpul primelor 2 ore, apoi cu 7 grade/oră în timpul orei a treia, cu 5 grade/oră în timpul orei a patra, cu 2,5 grade/oră în timpul orei a șasea, cristalele obținute se separă și se usucă.

Acest procedeu este dificil de realizat, perioada unui ciclu de fabricație este destul de mare (24...32 h) și soluția se impurifică cu ioni de fier din cauza contactării îndelungate cu suprafețele utilajelor, ceea ce necesită o purificare suplimentară a cristalelor de acid tartric obținute, pe lângă toate acestea se mai obțin sedimente toxice, rezultate la tratarea soluției cu ferocianura de potasiu.

Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut este procedeul de obținere directă a acidului tartric din reziduurile de la vinificație, care constă în dizolvarea compușilor tartrici, filtrarea soluției, extragerea acidului tartric prin schimbul ionic și cristalizarea acestuia [2]. Dizolvarea acidului tartric se efectuează cu apă până la 0,4...0,7% de acest acid în borhotul prelucrat, iar extragerea prin schimb ionic se efectuează prin trecerea soluției prin câteva coloane cu anionit, eluarea acidului tartric cu acid clorhidric, și trecerea soluției prin coloane cu cationit.

Însă acest procedeu necesită realizarea unui șir de operații tehnologice ce durează, necesită un consum mare de reagenți chimici, și nu asigură un grad înalt de puritate a produsului finit. În afară de aceasta, utilizarea acestui procedeu este limitată și el poate fi aplicabil doar pentru obținerea acidului tartric din diferite tipuri de borhot, pe când acidul menționat se conține în multe alte deșeuri vinicole.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în elaborarea unui procedeu de obținere a acidului tartric mai simplu în realizare, care lărgeste domeniul de utilizare a materiei prime ce conține compuși tartrici, mărește gradul de puritate a produsului finit și asigură un consum redus de reactivi chimici.

Esencia invenției constă în faptul că procedeul propus de obținere directă a acidului tartric din produsele vinicole secundare, care include dizolvarea compușilor tartrici, se efectuează prin tratarea produselor vinicole secundare, cu excepția borhotului, cu acid clorhidric, în calitate de agent de extracție folosind un anionit puternic bazic din grupa aminelor secundare dizolvat în solvent organic polar și extracția acidului tartric din soluția apoasă se efectuează prin tratarea acesteia cu anionitul menționat într-un regim continuu cu circulația fazelor în contracurent, separarea fazelor, tratarea fazei organice cu acid clorhidric până la pH 2,5...3,0, iar din soluția apoasă rezultată se cristalizează acidul tartric prin distilarea azeotropă a apei cu p-xilen. În calitate de anionit se folosește Amberlite LA-2, iar în calitate de solvent organic polar se utilizează acetatul de butil.

Rezultatul invenției constă în majorarea eficacității procesului de obținere a acidului tartric, mărirea gradului de puritate a produsului finit – 99,1%, reducerea consumului de reactivi chimici și lărgirea bazei de materie primă.

Rezultatul obținut este cauzat de excluderea unor operații cum ar fi diluarea, trecerea soluției cu acid tartric prin cationit, realizarea procesului de cristalizare a acidului la răcirea soluției, precum și datorită micșorării cantităților de reagenți chimici utilizați. Realizarea procedurii dat nu depinde de concentrația compușilor tartrici în soluție, el putând fi utilizat atât pentru soluții cu concentrații mici, cât și mari, ceea ce permite de a lărgi domeniul de utilizare a materiei prime. Procesul de obținere a acidului tartric, spre deosebire de soluția apropiată, include numai o etapă, deoarece se aplică extracția reactivă, care asigură extracția selectivă a acidului tartric din soluția apoasă cu ajutorul extractantului, care poate fi o rășină anionică de tipul Amberlite LA-2, dizolvat într-un solvent organic – acetat de butil, ceea ce permite de a mări randamentul și gradul de puritate a produsului finit.

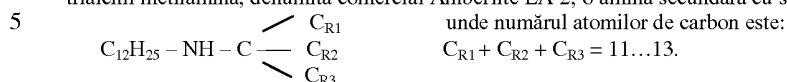
Procesul de cristalizare a acidului tartric din amestecul azeotrop, care se formează la introducerea în soluția apoasă a xilenului, solvent organic în care acidul tartric este practic insolubil, se efectuează concomitent cu distilarea apei din acest amestec, ceea ce permite de a micșora durata de cristalizare a acidului tartric cu un grad de puritate mai înalt (99,1%).

În calitate de deșeuri vinicole, care conțin compuși tartrici, pot fi utilizate: piatra de vin care, fiind greu solubilă în alcool diluat, se depune împreună cu drojdia vinului, după încetarea fermentației, tartratul de calciu, rezultat în urma tratării compușilor tartrici cu hidroxid de calciu și clorură de calciu conform tehnologiilor tradiționale, drojdiile de vin în formă lichidă și presată, cât și diferite tipuri de borhot – de vin, de coniac, etc.

MD 2407 G2 2004.03.31

4

Extracția reactivă cu amine alifatică cu catenă lungă și cu săruri ale acestora reprezintă unul dintre domeniile extracției cel mai intens studiate, în principal datorită performanțelor deosebite ale separării metalelor, acizilor minerali și compușilor organici. Pentru extracția reactivă a acidului tartric s-a folosit lauril-trialchil metilamina, denumită comercial Amberlite LA-2, o amină secundară cu structura:



10 Caracteristicile acestei amine sunt următoarele: masa moleculară – 351...393 (375) g/mol; viscozitatea (25°C) – 18 cP; densitatea – 0,831 g/cm³; capacitatea de schimb ionic – 2,6...2,8 mequiv./g sau 2,2...2,3 mequiv./ml.

Faza organică a fost constituită din soluții de Amberlite LA-2 în acetat de butil.

După fiecare extracție solventul se regenerează prin tratarea fazei organice cu o soluție bazică, de hidroxid, sau carbonat de sodiu, sau potasiu.

15 Procesul de extracție reactivă se efectuează într-un extractor standard care funcționează în regim automat și decurge în condiții de transfer de masă intensiv cu circulația fazelor în contracurent. Reextracția acidului tartric se efectuează prin tratarea soluției organice cu acid mineral până la pH-ul 2,5...3,0, în urma căreia se asigură schimbul ionic al anionului cu acidul mineral, eliberându-se acidul tartric liber de o concentrație mărită și un grad de puritate înalt în soluția apoasă. Extractantul regenerat se reîntoarce în ciclul tehnologic, asigurând micșorarea cantităților de reagenți utilizați.

20

Exemplu de realizare a invenției

25 La 1 kg de produse secundare vinicole (drojdii, piatră de vin, tartrat de calciu, etc.) se adaugă 2 l soluție de HCl (15%) și se agită timp de 10 min. Pentru borhotul rezultat după distilarea drojdiei de vin, tescovinei și vinului această operație se evită. Amestecul obținut se tratează cu cărbune activ vegetal și sorbent carbonomineral (5% din masa soluției) la temperatura de 65...70°C. Se agită mecanic timp de 30...35 min și apoi se filtrează. Soluția obținută este supusă extracției reactive cu Amberlite LA-2 dizolvat în acetat de butil (62 g Amberlite LA-2 la 1 l acetat de butil) în raport volumetric de 1:1. Soluția organică se tratează apoi cu acid clorhidric până la pH 2,5...3, după care se separă cele două straturi. Stratul organic format din soluția de Amberlite LA-2 în acetat de butil se regenerează și se reîntoarce în ciclul tehnologic, iar stratul apos se supune distilării azeotrope a apei prin adăugare de xilen în același raport volumetric de 1:1. Pe măsură ce apa iese din sistem acidul tartric se cristalizează. Cristalele obținute sunt separate și uscate la temperatura de 60...80°C.

30

Randamentul în produsul finit este de 70...75%, gradul de puritate a acidului tartric este de 99,1%.

Concomitent a fost efectuată obținerea acidului tartric din produsele vinicole secundare conform procedurii cunoscut. Rezultatele obținute sunt date în tabelul de mai jos.

35

Nr. d/o	Indicii	Rezultatele experimentelor			
		Conform procedurii propus			Conform procedurii cunoscut
		Piatră de vin	Drojdie	Borhot	Borhot
1	Gradul de extracție a acidului tartric din soluție apoasă prin schimb ionic, % - Anionit de tipul Amberlite LA-2 dizolvat în acetat de butil: 3% sol. amină dizolvată în acetat de butil: 5% sol. amină dizolvată în acetat de butil: 8 % sol. amină dizolvată în acetat de butil: 10 % sol. amină dizolvată în acetat de butil: - Anionit în forma R-Cl	86,4 94,7 97,2 97,3	88,2 94,2 98,0 98,0	88,9 94,5 98,0 98,0	- - - - 86,0
2	Gradul de puritate a produsului finit, %	99,1	99,0	99,0	96,0
3	Durata ciclului tehnologic, ore	12	12	12	24...32

40 Reieșind din rezultatele obținute, putem constata că gradul de extracție și gradul de puritate a acidului tartric este mai mare conform procedurii propus față de cel cunoscut, durata unui ciclu tehnologic de producere este mai mică conform celui propus, baza materiei prime este mai mare, deci toate acestea demonstrează că procedeul propus este mult mai convenabil de realizat decât cel cunoscut.

MD 2407 G2 2004.03.31

5

(57) Revendicări:

- 5 1. Procedeu de obținere directă a acidului tartric din produsele vinicole secundare, care include dizolvarea compușilor tartrici în apă, filtrarea soluției, extracția prin schimb ionic a acidului tartric și cristalizarea acestuia, **caracterizat prin aceea că** dizolvarea compușilor tartrici se efectuează prin tratarea produselor vinicole secundare, cu excepția borhotului, cu acid clorhidric, în calitate de agent de extracție folosind un
- 10 anionit puternic bazic din grupa aminelor secundare dizolvat în solvent organic polar și extracția acidului tartric din soluția apoasă se efectuează prin tratarea acesteia cu anionitul menționat într-un regim continuu cu circulația fazelor în contracurent, separarea fazelor, tratarea fazei organice cu acid clorhidric până la pH 2,5...3,0, iar din soluția apoasă rezultată se cristalizează acidul tartric prin distilarea azeotropă a apei cu p-xilen.
- 15 2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de anionit se folosește Amberlite LA-2
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** în calitate de solvent organic polar se utilizează acetatul de butil.
- 20

(56) Referințe bibliografice:

1. SU 390067 A 1970.11.24
2. RO 60007 A 1971.07.26

(Director-adjunct
Departament:

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2002 0295		
(22) Data depozit: 2002.12.23		
(51) ⁷ : C 07 C 51/42, 51/43 Alți indici de clasificare: Titlul : Procedeu de obținere directă a acidului tartric din produsele vinicole secundare (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : Procedeu de obținere directă a acidului tartric din produsele vinicole secundare, Способ прямого получения винной кислоты из вторичных продуктов виноделия		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
Int. Cl. ⁷ C 07 C 51/42, 51/43 MD1994-2003-baza de date EA 1995-2003-Buletine Oficiale SU 1970-1991-certificate de autor		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. SU 390067 A 1970.11.24	1
A	2. RO 60007 A 1971.07.26	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 evidență 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 când 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		2004. 01. 20
Examinatorul		EGOROVA Tamara