



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.XI.1963 (P 102 938)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.VI.1966

Kl. 12 o, 9

MKP C 07 c

UKD

47158

Współtwórcy wynalazku: prof. mgr inż. Zdzisław Ziołkowski, mgr inż.
Józef Respondek, inż. Wojciech Perski, inż.
Roman Waczyński, mgr Henryk Wawrzyniak
Właściciel patentu: Kujawskie Zakłady Koncentratów Spożywczych,
Włocławek (Polska)

BIBLIOTEK

Urzędu Patentowe
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób wytwarzania waniliny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania waniliny z siarczynowego ługu pocelulozowego pozwalający na otrzymanie waniliny z lepszą wydajnością niż sposób znany dzięki opisanej poniżej intensyfikacji jednego z głównych procesów składowych, którym jest ekstrakcja waniliny z wodnego roztworu.

Wanilinę wytwarza się znanym sposobem przez ogrzewanie siarczynowego ługu pocelulozowego z wodorotlenkiem sodowym w wysokiej temperaturze. W tym celu ług odpadowy z produkcji celulozy ewentualnie po uwolnieniu go przy odczynie kwaśnym od dwutlenku siarki, w celu wykorzystania tego dwutlenku siarki do dalszej produkcji celulozy, podgęszcza się i zadaje dużą ilość wodorotlenku sodowego, np. 100 kg NaOH na 1 m³ podgęszczonego ługu. Silnie alkaliczną mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w autoklawie np. w temperaturze 155 °C w ciągu godziny. Następują przy tym różne reakcje jak desulfonowanie kwasów lignosulfonowych i powstawanie grup karboksylowych oraz depolimeryzacja. Przy tym powstaje wanilina w postaci roztworu wodnego soli sodowej. Roztwór poreakcyjny zakwasza się kwasem mineralnym do pH około 4 celem uwolnienia waniliny z soli. Przy tym wytrąca się szereg związków stanowiących z punktu widzenia produkcji waniliny zanieczyszczenia, które usuwa się przez filtrację lub dekantację. Klarowny roztwór poddaje się ekstrakcji niepolarnym rozpuszczalnikiem organicznym, zwłaszcza toluenem lub benze-

2

nem, do którego przechodzi wanilina wraz z niewielką ilością zanieczyszczeń.

W produkcji waniliny sposobem opisanym najważniejsze straty powstają przy ekstrakcji cieczy poreakcyjnej rozpuszczalnikiem organicznym. Stosując najrozmaitsze znane sposoby prowadzenia ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz oraz znane urządzenia do tego celu, nie osiąga się więcej niż około 85% utworzonej waniliny, której obecność została analitycznie stwierdzona w ekstrahowanym roztworze. Wobec tego około 15% produktu traci się wraz z odpadową cieczą poekstrakcyjną.

Okazało się, że przyczyną tej straty stanowi powstawanie w roztworze związku wodorosiarczynowego waniliny dobrze rozpuszczalnego w wodzie, praktycznie nierozpuszczalnego w rozpuszczalnikach organicznych. W dalszym ciągu okazało się, że do zwiększenia wydajności ekstrakcji wystarcza odpędzenie z roztworu dwutlenku siarki, którego obecność w tym roztworze jest warunkiem powstawania wymienionego związku utrudniającego ekstrakcję. Dwutlenek siarki istnieje w tym roztworze niezależnie od tego, czy surowiec, czyli ług pocelulozowy, był uprzednio pozbawiony dwutlenku siarki, gdyż przy desulfonowaniu związków sulfonowych podczas ogrzewania z wodorotlenkiem sodowym powstaje siarczyn, który po zakwaszeniu wydziela dwutlenek siarki.

Według wynalazku prowadzenie procesu zaczyna się w sposób znany, a po otrzymaniu cieczy pore-

akcyjnej z autoklawu zakwasza się ją silniej niż przy procesie znanym, a mianowicie do wartości pH mniejszej niż 3,5, a zwłaszcza do wartości pH = 2,5–3,0. Takie zakwaszenie współdziała przy następnym usuwaniu dwutlenku siarki. Ciecz zakwaszoną uwolnioną od osadu podgrzewa się do temperatury około 70 °C lub przepuszcza się przez nią dowolny gaz np. powietrze. Zwłaszcza skuteczne jest łączne stosowanie obu tych sposobów to jest przedmuchiwanie powietrzem cieczy o temperaturze około 70 °C. Temperatura ta okazała się najkorzystniejszą z przyczyn następujących. Przy niższej temperaturze rozpuszczalność dwutlenku siarki jest większa, a przy wyższej temperaturze np. około 100 °C zachodzi dalsze wytrącenie różnych zanieczyszczeń, co wymaga ponownego sączenia cieczy przed ekstrakcją. Tak przygotowany kwaśny roztwór waniliny poddaje się znanym sposobem ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi. W zależności od stopnia usunięcia dwutlenku siarki osiąga się znaczne zmniejszenie straty waniliny w odpadkowej cieczy poekstrakcyjnej, a tym samym zwiększa się wydajność globalnego procesu wytwarzania waniliny.

Przykład. W procesie fabrycznym prowadzonym znanym sposobem, ług siarczynowy pocelulozowy praktycznie uwolniony od niezwiązanego dwutlenku siarki przy odczynie kwaśnym i po następnym zagęszczeniu do około 25°Bé zadano wodorotlenkiem sodowym w ilości 100 kg na 1 m³ cieczy i ogrzewano w autoklawie przez godzinę przy temperaturze 155 °C. Następnie po częściowym ochłodzeniu zakwaszono kwasem siarkowym do pH = 2,5. Oddzielono osad przez dekantację i filtrację otrzymując klarowną ciecz o zawartości 4,5 g waniliny oraz 8 g dwutlenku siarki w litrze. Z cieczy tej pobrano próby litrowe. Jedną z nich ogrzano do temperatury około 70 °C i przepuszczano przez nią po-

wietrze wprowadzone za pomocą bełkotki do dna naczynia oznaczając zawartość SO₂. Postępowanie przerwano, gdy zawartość SO₂ spadła do 4,6 g w litrze. Drugą próbę poddano temu samemu zabiegowi przez czas dłuższy osiągając ciecz o zawartości SO₂ obniżoną do 2,0 g w litrze. Z trzecią próbą nie dokonywano analogicznego zabiegu. Następnie wszystkie trzy próby poddano oddzielnie ekstrakcji toluenem zachowując identyczne warunki, a mianowicie wytrząsano na tej samej wytrząsarce stosując do każdej próby 5-krotnie po 200 cm³ toluenu i prowadząc każde wytrząsanie w ciągu 5 minut. Badając zawartość waniliny w ekstraktach toluenowych osiągniętych z trzech prób znaleziono, że z próby w której zawartość dwutlenku siarki zmniejszono do 4,6 g w litrze otrzymano 90% zawartej w tej próbce waniliny. Z drugiej próby, w której zawartość dwutlenku siarki obniżono do 2,0 g w litrze otrzymano 93,5% waniliny. Z trzeciej próby, w której pozostało pierwotne stężenie dwutlenku siarki 8 g w litrze, uzyskano tylko 84% zawartej w niej waniliny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania waniliny z siarczynowego ługu pocelulozowego przez ogrzewanie w autoklawie podgęszczonego ługu z wodorotlenkiem sodowym, zakwaszenie cieczy poreakcyjnej, oddzielenie jej od osadu i ekstrakcję organicznym niepolarnym rozpuszczalnikiem, **znamienny tym**, że ciecz poreakcyjną zakwasza się do wartości pH mniejszej niż 3,5 zwłaszcza 2,5–3,0 po czym usuwa się z niej większą część zawartego w niej dwutlenku siarki przez ogrzewanie do temperatury około 70 °C, bądź przepuszczanie powietrza lub innego gazu, a zwłaszcza przez łączne stosowanie tych środków, po czym ekstrahuje się wanilinę w znany sposób.