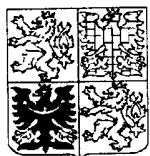


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287 222

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1999 - 2420

(22) Přihlášeno: 07.07.1999

(40) Zveřejněno: 11.10.2000
(Věstník č. 10/2000)

(47) Uděleno: 07.08.2000

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 11.10.2000
(Věstník č. 10/2000)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷ :
C 07 C 59/265
C 07 C 51/42

(73) Majitel patentu:

PENDL JIŘÍ ing., Plzeň, CZ;
HOTĚK FRANTIŠEK ing., Petrohrad, CZ;
ČERNÝ VÁCLAV ing., Kaznějov, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Pendl Jiří ing., Plzeň, CZ;
Hotěk František ing., Petrohrad, CZ;
Černý Václav ing., Kaznějov, CZ;

(54) Název vynálezu:

Způsob izolace kyseliny citronové

(57) Anotace:

Způsob izolace kyseliny citronové fermentací sacharidických zdrojů pomocí produkčního kmene *Aspergillus niger* s následným odstraněním produkčního mycelia z fermentačních vodných roztoků po fermentaci, odstraněním vyšemolekulárních balastních látek ultrafiltrací, odbarvením roztoků na aktivním uhlí, odstraněním balastních minerálních aniontů na prvním anexovém iontoměniči a odstraněním balastních kationtů a zbytkových sacharidů na druhém anexovém iontoměniči při současném selektivním zachycení kyseliny citronové spočívá v odděleném získávání tří podílů eluátu z anexové pryskyřice. První podíl obsahuje vedle zbytkové kyseliny citronové také zbytkové sacharidy. Tento podíl je likvidován na biologické čistírně odpadních vod, nebo po případném zahuštění reverzní osmózou zpracován na kyselinu citronovou. Druhý podíl je recyklován do nástříku na druhý anexový iontoměnič. Třetí podíl s obsahem čisté kyseliny citronové je po zahuštění reverzní osmózou a po následujícím zahuštění na vakuové odparce podroben jednoduché krystalizaci nebo vícestupňové rekrystalizaci a promyt pitnou vodou nebo kondenzátem za získání produktu s parametry vyhovujícími lékopisným a potravinářským normám.

CZ 287222 B6

Způsob izolace kyseliny citronové

Oblast techniky

5

Vynález se týká nového způsobu izolace kyseliny citronové.

Dosavadní stav techniky

10

Výroba kyseliny citronové fermentací sacharidických zdrojů pomocí produkčních kmenů *Aspergillus niger* po odstranění produkčního mycelia z fermentačního roztoku je založena na izolaci kyseliny citronové pomocí vápenatých iontů, a to buď jako citronanu vápenatého, nebo s výhodou jako hydrogencitronanu vápenatého dle CZ 285647. Při izolaci pomocí citronanu vápenatého však při jeho rozkladu kyselinou sírovou vzniká na kyseliny citronové izolované 15 1 mol 1,5 mol odpadního síranu vápenatého. Při izolaci kyseliny citronové pomocí hydrogencitronanu vápenatého vzniká při jeho rozkladu kyselinou sírovou pouze jeden mol odpadní sádry na jeden mol kyseliny citronové. Ačkoliv odpadající sádra neohrožuje životní prostředí, neboť se jedná o netoxickou látku, působí velké problémy výrobcům kyseliny citronové, neboť její 20 technické a ekonomické využití je problematické a je běžně skládkována na odpadních haldách a zatěžuje životní prostředí.

Jiné, tzv. bezodpadové, nebo bezsádrové způsoby vycházejí při izolaci kyseliny citronové z fermentačních roztoků po odstranění produkčního mycelia z fyzikálního, nebo chemického 25 navázání některých organických rozpouštědel na bázi kvartérních aminů a následné extrakce kyseliny citronové vodou. Ekologické a technické potíže u takových výrob pak spočívají v odstranění reziduí organických rozpouštědel a aminoderivátů z odpadních vod v energeticky náročné regeneraci používaných organických rozpouštědel.

Dosud nejvýhodnější varianty fyzikálně–chemických postupů izolace kyseliny citronové z fer- 30 mentačních roztoků po fermentaci sacharidických zdrojů a po separaci produkčního mycelia *Aspergillus niger* představují postupy uvedené v patentu DE 195 45 303 C 1 a v německé přihlášce vynálezu č. 197 47 902.2 ze dne 30. 10. 1997. Podstata obou postupů vychází z předčiš- 35 tění roztoků kyseliny citronové, získaných fermentací sacharidických zdrojů po odstranění mycelia produkční *Aspergillus niger*, vysrážením aminokyselin a bílkovin pomocí silikátového srážedla a odstranění sraženiny filtrací a ultrafiltrací. Dále následuje odbarvení na aktivním uhlí a deionizace. Pak následuje zahuštění roztoků a krystalizace kyseliny citronové. V matečných roztocích se hromadí nečistoty, zejména zbytkové sacharidy. Odstranění zbytkových sacharidů a 40 balastních kationtů z roztoků kyseliny citronové umožňuje specifická sorpce kyseliny citronové na anexovou pryskyřici na tzv. druhém anexovém iontoměniči, popsána v německé patentové přihlášce č. 197 47 902.2. Dále je v této přihlášce popsán způsob získávání roztoků citronanu sodného (při eluci kyseliny citronové pomocí 10 % roztoku hydroxidu sodného) nebo přímo roztoku kyseliny citronové při eluci vodou. Roztoky kyseliny citronové je možné rovněž dle tohoto patentu získávat následnou dekationizací roztoku citronanu sodného. Eluce kyseliny 45 citronové vodou ze druhého anexového iontoměniče není v uvedeném spisu nijak řešena.

Podstata vynálezu

Výše uvedené technicko–ekonomické nedostatky odstraňuje způsob izolace kyseliny citronové 50 získané fermentací sacharidických zdrojů pomocí produkčního kmene *Aspergillus niger* s následným odstraněním produkčního mycelia z fermentačních vodných roztoků po fermentaci, odstraněním výše molekulárních balastních látek ultrafiltrací, odbarvením roztoků na aktivním uhlí, odstraněním balastních minerálních aniontů na prvním anexovém iontoměniči a odstraněním 55 balastních kationtů a zbytkových sacharidů na druhém anexovém iontoměniči při současném

selektivním zachycení kyseliny citronové podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se na anexovou pryskyřici druhého anexového iontoměníče vede nástřík, složený z roztoku, získaného na prvním anexovém iontoměníči a z druhého podílu následně vzniklého eluátu a při následné eluci vodou při teplotě od 15 do 70 °C se eluát, odcházející ze druhého anexového iontoměníče, rozdělí na tři podíly, přičemž první podíl obsahující směs zbytkové kyseliny citronové a zbytkových sacharidů se jímá do hodnoty pH jeho momentálního vzorku od 3,0 do 4,9 a dále je buď likvidován na biologické čistírně odpadních vod, nebo veden na samostatné zpracování zbytkové kyseliny citronové. Tento první podíl eluátu je možné před následujícím zpracováním zahustit reverzní osmózou na koncentraci sušiny od 70 do 350 g/l l. Druhý podíl s obsahem kyseliny citronové a zbytkových sacharidů je recyklován do nástříku na další šarži na druhém anexovém iontoměníči. Jímání tohoto podílu eluátu je ukončeno při poklesu koncentrace zbytkových sacharidů v momentálním vzorku tohoto podílu eluátu do obsahu menšího, než je 1 g zbytkových sacharidů v 1 litru. Třetí podíl s obsahem čisté kyseliny citronové od 5 do 50 g/l l je zahušťován reverzní osmózou na koncentraci od 100 do 350 g/l l a následným zahuštěním na vakuové odparce krystalizován na krystalickou kyselinu citronovou. Jedná se o jednostupňovou krystalizaci nebo vícestupňovou rekrystalizaci kyseliny citronové, kdy získaný produkt po separaci od matečného roztoku a promytí pitnou vodou nebo kondenzátem na odstředivce vyhovuje ve všech kvalitativních parametrech s velkou rezervou všem současným evropským a světovým potravinářským a lékopisným normám.

Příklad provedení vynálezu

Druhý anexový iontoměníč s obsahem 3,5 m³ slabě bazického anexu Lewatit byl nasycen kyselinou citronovou z fermentačního roztoku po fermentaci sacharidických zdrojů, po separaci produkčního mycelia houby *Aspergillus niger*, po odstranění výšemolekulárních látek ultrafiltrací, po odbarvení na aktivním uhlí, po odstranění balastních minerálních aniontů na prvním anexovém iontoměníči a směsí kyseliny citronové a zbytkových sacharidů ze druhého podílu eluátu odtékajícího ze druhého anexového iontoměníče z předcházejícího zasycovacího cyklu. Takto připravený směsný roztok měl složení: 120 g/l l kyseliny citronové, 10,4 g/l l sacharidů a 2,0 g/l l kationtů. Na nasycení anexové pryskyřice bylo použito celkem 7574 l tohoto roztoku. Anexová pryskyřice druhého anexového iontoměníče absorbovala celkem 909 kg kyseliny citronové. Po zasycení druhého anexového iontoměníče následovala eluce anexové pryskyřice vodou při teplotě 25 °C. Veškerý eluát v průběhu sycení pryskyřice roztokem kyseliny citronové a ještě část prvních podílů po započetí eluce anexové pryskyřice vodou byl odtékající eluát jímán do předlohy. Jímání prvního podílu eluátu bylo ukončeno při hodnotě pH momentálního vzorku tohoto podílu eluátu 3,6. Následně byl tento podíl eluátu zahuštěn reverzní osmózou na obsah sušiny v koncentrátu 17 %. Tento roztok byl zlikvidován na biologické čistírně odpadních vod. Druhý podíl eluátu byl jímán odděleně a byl připraven pro přípravu nástříku roztoku kyseliny citronové do dalšího zasycovacího cyklu. Tento podíl eluátu byl jímán do obsahu zbytkových sacharidů v jeho momentálním vzorku 0,7 g/l l. Poslední, třetí podíl eluátu s obsahem čisté kyseliny citronové o koncentraci 12 g kyseliny citronové/l l byl zakoncentrován reverzní osmózou na 227 g kyseliny citronové/l l. Takto získaný roztok kyseliny citronové byl dále zahuštěn na vakuové odparce na koncentraci 999 g kyseliny citronové/l l a poté byl roztok nastříknut do vakuového krystalizátoru, kde byla připravena suspenze krystalické kyseliny citronové monohydrátu při teplotě 34 °C. Tato suspenze byla odstředěna na odstředivce, přičemž byla promyta pitnou vodou v množství 4 % na hmotnost krystalické kyseliny citronové. Krystalická kyselina citronová byla rozpuštěna v kondenzátu a opět vykrystalizována při teplotě 35 °C. Takto vzniklá krystalová suspenze byla zpracována analogickým způsobem jako první krystalová suspenze. Produkt byl usušen. Získaný produkt vyhověl s velkou rezervou ve všech parametrech E 330 a BP 98.

Průmyslová využitelnost

- 5 Způsob izolace kyseliny citronové podle vynálezu je využitelný při modernizaci stávajících výrobních kapacit kyseliny citronové nebo při stavbě nových výrobních linek.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 10
1. Způsob izolace kyseliny citronové s parametry vyhovujícími lékopisným a potravinářským normám z fermentačních vodných roztoků získaných fermentací sacharidických zdrojů pomocí
 15 produkčního kmene *Aspergillus niger* s následným odstraněním produkčního mycelia z vodných roztoků, odstraněním výšemolekulárních balastních látek ultrafiltrací, odbarvením roztoků na aktivním uhlí, odstraněním balastních minerálních aniontů na prvním anexovém iontoměniči a odstraněním balastních kationtů a zbytkových sacharidů na druhém anexovém iontoměniči při selektivním zachycení kyseliny citronové, **vyznačující se tím**, že se na anexovou
 20 pryskyřici druhého anexového iontoměniče vede nástřik složený z roztoku, získaného na prvním anexovém iontoměniči a z druhého podílu následně vzniklého eluátu a při následné eluci vodou při teplotě od 15 do 70 °C se eluát, odcházející ze druhého anexového iontoměniče, rozdělí na tři podíly, přičemž první podíl obsahující směs zbytkové kyseliny citronové a zbytkových sacharidů se jímá do hodnoty pH jeho momentálního vzorku od 3,0 do 4,9 a dále likvidován na biologické
 25 čistírně odpadních vod, druhý podíl obsahující směs kyseliny citronové a zbytkových sacharidů, se jímá do obsahu zbytkových sacharidů v jeho momentálním vzorku nižšího, než je 1 g zbytkových sacharidů/1 l, se vrací zpět do nástřiku následující šarže na druhém anexovém iontoměniči a třetí podíl eluátu s průměrným obsahem čisté kyseliny citronové s obsahem od 5 g do 50 g kyseliny citronové/1 l se po zahuštění reverzní osmózou na koncentraci od 100 g do 350 g
 30 kyseliny citronové/1 l zahustí na vakuové odparce a ze zahuštěného roztoku kyseliny citronové se jednostupňovou krystalizací nebo vícešupňovou rekrystalizací získá krystalická kyselina citronová.
2. Způsob izolace kyseliny citronové dle nároku 1, **vyznačující se tím**, že první
 35 podíl eluátu odcházející z anexové pryskyřice druhého anexového iontoměniče se vede na samostatné zpracování zbytkové kyseliny citronové.
3. Způsob izolace kyseliny citronové dle nároků 1, 2, **vyznačující se tím**, že první
 40 podíl eluátu odcházející z anexové pryskyřice druhého anexového iontoměniče se zahustí reverzní osmózou na obsah sušiny od 70 g do 350 g/1 l.

45

Konec dokumentu
