



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209 552

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 59/265

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 16 01 79
(21) PV 330-79

(40) Zveřejněno 31 03 81
(45) Vydáno 15 02 82

(75)
Autor vynálezu HUDEC JOSEF, KAZNĚJOV, LIŠKA VÁCLAV prom.chem. TŘEMOŠNÁ a LIŠKA VÁCLAV ing.
PLZEŇ

(54) Způsob izolace kyseliny citrónové ze surových nebo znečištěných roztoků

Způsob izolace kyseliny citrónové ze surových nebo znečištěných roztoků. Kyselina citrónová má velmi široké využití v potravinářském průmyslu. Kyselina citrónová se izoluje srážením kyseliny citrónové vápenným mlékem nebo solemi vápníku, izolací citronanu vápenatého ze suspenze a zpracováním citronanu vápenatého tak, že srážení citronanu vápenatého se provádí v prostředí mono-karboxylové alifatické kyseliny, která tvoří s vápníkem rozpustnou sůl. S výhodou se použije kyseliny octové nebo soli mono-karboxylové alifatické kyseliny s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin.

Předmětem vynálezu je způsob izolace kyseliny citrónové ze surových nebo znečištěných roztoků.

Dosud známými postupy se kyselina citrónová izoluje ze surových nebo znečištěných roztoků srážecími nebo extrakčními metodami. Při srážkách postupech se kyselina citrónová sráží vápenným mlékem, popřípadě rozpustnou vápenatou solí, ze vzniklé suspenze se izoluje citrónan vápenatý, který se dále rozkládá kyselinou sírovou, rozkladné louhy se zahustí ke krystalizaci a pevná kyselina citrónová se oddělí od matečných louhů. Vzhledem k velké rozpustnosti kyseliny citrónové ve vodě a tendenci tvořit přesycené roztoky zůstávají v matečných loužích nejen nečistoty, ale i 30 až 50 % původně nasazené kyseliny citrónové. Z tohoto důvodu se matečné louhy opakovaně zahušťují ke krystalizaci. Při opakovaném zahuštění stoupá v matečných loužích koncentrace nečistot, které jsou strhávány do krystalu kyseliny citrónové. Takto získaný produkt je nutno přečišťovat například rekrytalizací. Poslední matečné louhy, tzv. "černé louhy", které obsahují až 70 % kyseliny citrónové, se pak buď vracejí na začátek izolačního procesu, nebo se kyselina citrónová v nich obsažená využívá jako méně hodnotný materiál k technickým účelům, kde nejsou kladeny nároky na čistotu.

Kritériem pro posouzení obecné čistoty kyseliny citrónové je empirická zkouška na obsah snadno karbonizujících látek, zahrnutá až na ojedinělé případy ve všech kvalitativních normách platných pro tento produkt. Látky, které ovlivňují výsledek zkoušky na obsah snadno karbonizujících látek, nejsou při použití dosud známých způsobů izolace dokonale odstraňovány, pronikají do finálního výrobku a snižují jeho kvalitu. Proto zpracování "černých louhů" vrácením na začátek procesu izolace je možné pouze tak, že před srážením citrónanu vápenatého jsou přidávány do čistých roztoků kyseliny citrónové. Přidáním "černých louhů" se však úměrně zhorší kvalita výrobku. Rovněž rekrytalizace izolované kyseliny citrónové je pro odstraňování snadno karbonizujících látek málo účinná a zpravidla je nutno provádět ji několikanásobně. Kromě energetické náročnosti a pracnosti tohoto postupu je nevýhodou i nízká výtěžnost, neboť v důsledku velké rozpustnosti kyseliny citrónové a tendence tvořit přesycené roztoky zůstává značná část rafinovaného produktu spolu s nečistotami v matečných loužích.

Dosud známé způsoby izolace tedy neumožňují získat ze surových nebo znečištěných roztoků veškerou kyselinu citrónovou bez znečištění snadno karbonizujícími látkami. Buď je získávána část produkce s minimálním znečištěním, zatímco druhá část je znečištěním znehodnocena tak, že je vhodná pouze pro nenáročné technické účely, nebo opakovaným zahušťováním matečných louhů ke krystalizaci a vrácením "černých louhů" na začátek procesu izolace je znečištění rozptýleno do celé produkce. Poměr kyseliny citrónové získané v kvalitní části produkce a v části produkce znečištěním znehodnocené, popřípadě úroveň znečištění rozptýleného v produkci je dána úrovní znečištění výchozího surového roztoku kyseliny citrónové. Snižování podílu produkce znečištěním znehodnocené ve prospěch zvýšení podílu produkce s minimálním znečištěním, popřípadě snížení úrovně znečištění rozptýleného v produkci rekrytalizací je spojeno s neúměrnou energetickou náročností a pracností.

Vyšše uvedené nedostatky odstraňuje, popřípadě snižuje způsob izolace kyseliny citrónové ze surových nebo znečištěných roztoků podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že srážení citrónanu vápenatého se provádí v prostředí monokarboxylové alifatické kyseliny, která tvoří s vápníkem rozpustnou sůl, s výhodou kyseliny octové, nebo solí monokarboxylové alifatické kyseliny s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin. Účinkem kyseliny octové nebo jejích solí s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin zůstávají snadno karbonizující látky při srážení citrónanu vápenatého v roztoku a nepřecházejí do sraženiny. Obdobný účinek má kyselina octová nebo její soli s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin i na ionty SO_4^{2-} . Čistící účinek kyseliny octové nebo jejích solí s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin se projevuje již v přítomnosti velmi malých množství a optimálního účinku je dosaženo dávkou úměrnou obsahu snadno karbonizujících látek. Při použití nadbytku kyseliny octové nebo jejích solí s alkalickými kovy alkalických zemin lze zahuštěné matečné louhy po oddělení citrónanu vápenatého použít opakovaně jako médium pro srážení dalších podílů roztoků kyseliny citrónové vápenným mlékem nebo solemi vápníku. Po každém srážení je nutno sledovat ve vysráženém citrónanu vápenatém obsah snadno karbonizujících látek a obsah síranů. Překročí-li obsah snadno karbonizujících látek nebo obsah síranů v citrónanu vápenatém požadovanou hodnotu, je nutno používaný roztok kyseliny octové, respektive jejích solí s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin, vyřadit a použít nové násady kyseliny octové nebo jejích solí s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin. Isolovaný citrónan vápenatý se zpracovává dále obvyklými způsoby na kyselinu citrónovou, popřípadě může být i finálním produktem. Obdobný účinek jako kyselina octová a její soli s alkalickými kovy alkalických zemin má i kyselina mravenčí a její soli s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin a další monokarboxylové alifatické kyseliny, které tvoří rozpustné soli s vápníkem.

Čistící efekt je zcela nezávislý na počtu atomů uhlíku monokarboxylové kyseliny, již je k vytvoření prostředí pro srážení citrónanu vápenatého použito. Podmínkou pro to, aby k čistícímu efektu došlo, je přítomnost látky, která v molekule obsahuje skupinu $-\text{COOH}$ nebo $-\text{COOMe}$, kde Me je atom alkalického kovu, neboť příčinou čistícího efektu je vlastnost uvedené skupiny, zejména charakter a pevnost vazeb atomů v této skupině. Během procesu pak dochází k rovnovážným stavům mezi R-COOH , R-COOMe , $(\text{R-COO})_2\text{Ca}$ a analogickými sloučeninami kyseliny citrónové, respektive mezi produkty jejích iontového štěpení. Další podmínkou pro to, aby proces mohl probíhat, je že vápenatá sůl použité R-COOH musí být rozpustná, to znamená, že rozpustnost této soli musí být vyšší než rozpustnost citrónanu vápenatého.

Koncentrace síranů ve výchozí surovině je dána jejím charakterem. "Černé louhy" obsahují 50 až 100 g síranů v 1 litru. Produkt získaný z této výchozí suroviny, zpracované postupem podle vynálezu, obsahuje sírany v množství vyhovujícím kvalitativním předpisům jak pro obsah síranů v kyselině citrónové potravinářské podle ČSN 66 15 14, tak pro obsah síranů v kyselině citrónové lékopisné, například podle British Pharmacopoeia 1973.

P ř í k l a d 1

400 ml "černých louhů" s obsahem 625 g kyseliny citrónové v 1 litru a obsahem snadno karbonizujících látek 180 jednotek podle British Pharmacopoeia 1973 (dále jen BP 1973) se zředí v kádince na 2 litry 80 ml vody a neutralizuje se přidáním louhu sodného na pH 6,5 až 7. Přidá se 1 g karborafinu a po rozmíchání se zfiltruje na nuči. Zfiltrovaný roztok se převede do kádinky na 4 litry, zahřeje se na teplotu 80 °C a za stálého míchání se postupně přidává po částech 1 040 ml roztoku octanu vápenatého, zahřátého na teplotu 80 °C, s obsahem 68,74 g Ca/l. Vzniklá suspenze se za stálého míchání nechá samovolně zchladnout na teplotu 60 °C, citrónan vápenatý se oddělí filtrací na nuči, dekantuje se 2 litry vody 60 °C teplé, zfiltruje se na nuči a filtrační koláč se promyje 2 litry vody 60 °C teplé. Po promytí a odsátí se zpracuje běžným postupem na kyselinu citrónovou. Z původně nasazených 250 g kyseliny citrónové v "černých louzích" bylo získáno 238 g kyseliny citrónové s obsahem snadno karbonizujících látek 0,3 jednotek podle BP 1973 ve formě meziproductu jako citrónan vápenatý, jehož zpracováním na kyselinu citrónovou bylo získáno 135 g pevné kyseliny citrónové s obsahem snadno karbonizujících látek 0,3 jednotek podle BP 1973 a 96 g kyseliny citrónové v matečných louzích s obsahem snadno karbonizujících látek 1,5 jednotek podle BP 1973.

P ř í k l a d 2

Do kádinky na 3 litry bylo předloženo 1 240 ml zahuštěných louhů po srážení citrónanu vápenatého, získaných při postupu podle příkladu 1, tj. roztoku octanu sodného o koncentraci 69,2 g octanu sodného v 1 litru, přidáno 400 ml "černých louhů" s obsahem kyseliny citrónové 625 g/l a obsahem snadno karbonizujících látek 180 jednotek podle BP 1973, přidán 1 g karborafinu, a za stálého míchání zahříváme na teplotu 60 °C. Roztok byl zfiltrován na nuči, převeden do kádinky na 4 litry, zahřát na teplotu 80 °C a za stálého míchání po částech přidáno 400 ml vápenného mléka s obsahem 178,5 g Ca/l; pH suspenze bylo upraveno na hodnotu 7 dalším postupným přidáváním vápenného mléka v celkovém množství 2 ml. Suspenze byla ponechána za stálého míchání samovolně zchladnout, citrónan vápenatý oddělen filtrací na nuči, dekantován 2 litry vody 60 °C teplé, zfiltrován a promyt na nuči 2 litry vody 60 °C teplé. Bylo získáno 240 g kyseliny citrónové ve formě citrónanu vápenatého s obsahem snadno karbonizujících látek 8 jednotek podle BP 1973.

P ř í k l a d 3

Do kádinky na 3 litry bylo předloženo 400 ml "černých louhů" s obsahem kyseliny citrónové 625 g/l a obsahem snadno karbonizujících látek 180 jednotek podle BP 1973, přidáno 1 150 ml vody, 15 g hydroxidu sodného a 1 g karborafinu. Roztok byl za stálého míchání zahřát na 60 °C, zfiltrován na nuči a převeden do kádinky na 4 litry. Po zahřátí na 80 °C bylo přidáno za stálého míchání 110 ml roztoku octanu vápenatého s obsahem 68,74 g Ca/l a 350 ml vápenného mléka s obsahem 178,5 g Ca/l; pH suspenze bylo upraveno na hodnotu 6,5 postupným přidáváním vápenného mléka v celkovém množství 8 ml. Suspenze byla ponechána za stá-

lého míchání samovolně chladnout, citrónan vápenatý oddělen filtrací na nuči, dekantován 2 litry vody 60 °C teplé, zfiltrován a promyt na nuči 2 litry vody 60 °C teplé. Bylo získáno 235 g kyseliny citrónové ve formě citrónanu vápenatého s obsahem karbonizujících látek 6 jednotek podle BP 1973.

P ř í k l a d 4

Do kádinky na 3 litry bylo předloženo 1 800 ml kvasných louhů po citrónovém kvašení s obsahem 137 g kyseliny citrónové v litru a obsahem snadno karbonizujících látek 40 jednotek podle BP 1973. Louhy v kádince se zneutralizují přidáním louhu sodného na pH 6,5 až 7. Přidá se 1 g karborafinu a po rozmíchání se zfiltruje na nuči. Zfiltrovaný roztok byl převeden do kádinky na 4 litry, zahřát na teplotu 80 °C a za stálého míchání přidáno 1 040 ml roztoku octanu vápenatého, zahřátého na teplotu 80 °C, s obsahem 68,74 g Ca/l. Vzniklá suspenze byla ponechána za stálého míchání samovolně zchladnout na teplotu 60 °C, citrónan vápenatý oddělen filtrací na nuči, dekantován 2 litry vody 60 °C teplé, zfiltrován na nuči a filtrační koláč promyt 2 litry vody 60 °C teplé. Z původně nasazených 250 g kyseliny citrónové v kvasném louhu po citrónovém kvašení bylo získáno 236 g kyseliny citrónové s obsahem karbonizujících látek 1,5 jednotek podle BP 1973 ve formě citrónanu vápenatého.

P ř í k l a d 5

Do kádinky na 3 litry bylo předloženo 400 ml "černých louhů" s obsahem kyseliny citrónové 625 g/l a obsahem snadno karbonizujících látek 180 jednotek podle BP 1973, přidáno 1 050 ml vody, 15 g hydroxidu sodného a 1 g karborafinu. Roztok byl za stálého míchání zahřát na 60 °C, zfiltrován na nuči a převeden do kádinky na 4 litry. Poté bylo přidáno za stálého míchání 150 ml kyseliny octové s obsahem 533,2 g kyseliny octové na 1 litr. Po zahřátí na 80 °C bylo přidáno za stálého míchání 400 ml vápenného mléka s obsahem 178,5 g Ca/l; pH suspenze bylo upraveno na hodnotu 6,5 postupným přidáváním vápenného mléka v celkovém množství 10 ml. Suspenze byla ponechána za stálého míchání samovolně zchladnout, citrónan vápenatý oddělen filtrací na nuči, dekantován 2 litry vody 60 °C teplé, zfiltrován a promyt na nuči 2 litry vody 60 °C teplé. Bylo získáno 232 g kyseliny citrónové ve formě citrónanu vápenatého s obsahem snadno karbonizujících látek 3 jednotky podle BP 1973.

P ř í k l a d 6

Do kádinky na 3 litry bylo předloženo 400 ml "černých louhů" s obsahem kyseliny citrónové 625 g/l a obsahem snadno karbonizujících látek 180 jednotek podle BP 1973, přidáno 950 ml vody, 16 g hydroxidu sodného a 1 g karborafinu. Roztok byl za stálého míchání zahřát na 60 °C, zfiltrován na nuči a převeden do kádinky na 4 litry. Pak bylo přidáno za stálého míchání 250 ml kyseliny mravenčí s obsahem 321,9 g kyseliny mravenčí v 1 litru. Po zahřátí na 80 °C bylo přidáno za stálého míchání 405 ml vápenného mléka s obsahem 178,5 g Ca/l; pH suspenze bylo upraveno na hodnotu 6,5 postupným přidáváním vápenného

mléka v celkovém množství 6 ml. Suspenze byla ponechána za stálého míchání samovolně zchladnout, citrónan vápenatý oddělen na nuči, dekantován 2 litry vody 60 °C teplé, zfiltrován a promyt na nuči 2 litry vody 60 °C teplé. Bylo získáno 228 g kyseliny citrónové ve formě citrónanu vápenatého s obsahem karbonizujících látek 8 jednotek podle BP 1973.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob izolace kyseliny citrónové ze surových nebo znečištěných roztoků kyseliny citrónové srážením kyseliny citrónové vápenným mlékem nebo solmi vápníku, izolací citrónanu vápenatého ze suspenze a zpracováním citrónanu vápenatého, vyznačený tím, že srážení citrónanu vápenatého se provádí v prostředí monokarboxylové alifatické kyseliny, která tvoří s vápníkem rozpustnou sůl, s výhodou kyseliny octové, nebo soli monokarboxylové alifatické kyseliny s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin.