



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257522

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 51/02
A 23 L 2/00

(22) Přihlášeno 29 07 85

(21) PV 5534-85

(40) Zveřejněno 15 10 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

Autor vynálezu

PENDL JIŘÍ ing., PLZEŇ, HOTĚK FRANTIŠEK ing.,
SKALA JIŘÍ ing., KAZNĚJOV

(54) Způsob přípravy kyseliny vinné

Způsob přípravy kyseliny vinné z vinanu vápenatého rozkladem kyselinou sírovou, zahuš-
ťováním a krystalizací spočívá v tom, že vinan
vápenatý se podrobí rozkladu kyselinou sírovou
o koncentraci 60 až 95 % hmot. a získaná sus-
penze síranu vápenatého v roztoku kyseliny vin-
né vykazuje hodnotu pH 0,9 až 1,9 při teplotě
50 až 90 °C. Tato suspenze se upraví přidavkem
aktivního uhlí v množství 0,5 až 25 hmot. dílů
na 1 000 hmot. dílů kyseliny vinné a bentonitu
v množství 1 až 50 hmot. dílů na 1 000 hmot.
dílů kyseliny vinné. Po odfiltrování se získá
roztok o složení 100 až 310 g kyseliny vinné,
10 až 50 g popelovin, 0,05 až 2 g chloridů a
5 až 30 g síranů v litru roztoku, který se po-
drobí čisticí operaci na silně kyselém katexu
a vzniklý dekanionizovaný roztok obsahuje nej-
výše 0,01 g železa v litru a tento roztok se
dále podrobí deanionizaci na slabě bázi-
ckém anexu za vzniku roztoku kyseliny vinné s obsa-
hem 100 až 300 g v litru a maximálním obsahem
kyseliny chlorovodíkové 0,02 g v litru. Roztok
se dále zahušťuje na koncentraci 1 050 až 1 150 g
kyseliny vinné v litru, pak se za chlazení
nechá krystalizovat a vzniklá suspenze se od-
středí a vlhká kyselina vinná se usuší. Kyse-
lina vinná připravená tímto postupem vyhovuje
pro použití v potravinářském průmyslu pro
aplikace do nápojů a cukrovinek, nebo pro po-
užití v analytické chemii v kvalitě čistá a
p. a.

Předmětem vynálezu je způsob výroby kyseliny vinné z vlhkého vinanu vápenatého rozkladem kyselinou sírovou a po oddělení síranu vápenatého dekantací a dekantací získaného roztoku kyseliny vinné a po jeho zahuštění, krystalizaci a odstředění se vyizolovaná kyselina vinná usuší. Tento postup se používá při výrobě kyseliny vinné potravinářské používané jako přísady do nápojů, cukrovinek a jiných potravinářských produktů určených k přímé spotřebě.

Používaný způsob přípravy kyseliny vinné z vlhkého vinanu vápenatého spočívá v jeho rozkladu zředěnou kyselinou sírovou o koncentraci 66 % hm. při konečném pH 1,1 a teplotě 75 °C. Vzniklá suspenze se odfiltruje a sádrovec se vymývá horkou vodou 80 °C a získaný rozkladný roztok obsahuje 150 až 180 g kyseliny vinné, 10 až 30 g síranů, 1 a 2 g chloridů, 10 až 50 g popelovin zejména kysličníků draslíku, vápníku a železa v litru roztoku. Roztok je znečištěn i barevnými látkami, které přicházejí z původní suroviny vinného kamene.

V další výrobní operaci se roztok zahušťuje na koncentraci 700-800 g kyseliny vinné v litru (na hustotu 1 200 kg/m³ při teplotě 80 °C) a z roztoku se vysráží síran vápenatý rozpuštěný v rozkladném roztoku. Po jeho oddělení se roztok zahušťuje na hustotu 1 320 kg/m³ při 80 °C a poté se nechá za mírného chlazení volně krystalizovat. Po cca 16 hodinách a při teplotě 20 až 30 °C se suspenze odstředí, vzniklá vlhká kyselina vinná se rozpustí ve vodě za vzniku roztoku o hustotě 1 360 kg/m³/80 °C, roztok se rafinuje a po jeho filtraci se opět ochlazuje a nechá se krystalizovat během 16 hodin. Vzniklá suspenze se odstřeďuje, krystalická kyselina vinná se po promytí chladnou vodou suší v proudě teplého vzduchu.

Z matečných roztoků se po další překrystalizaci získává opět krystalická kyselina vinná, která po rozpuštění ve vodě je vykryštalizována na výrobek. Z krystalizačních okruhů však zbývá relativně velké množství matečných roztoků s vysokým obsahem kyseliny sírové (až 150 g na litr) a chlorovodíkové (až 3 g/l), které nelze krystalizovat na výrobek a musí být vyřazovaný na začátek výrobní linky, kde je opět připraven vinan vápenatý a ten podroben celé izolační technologii.

V zavedené výrobě je nutno vyřazovat až 30 % kyseliny vinné obsažené v posledních matečných roztocích vztaženo na vstupní množství. Na přepracování roztoků je nutno vynakládat znovu všechny potřebné suroviny (vápno, kyselinu sírovou) a opět roztoky zahušťovat, čímž dochází ke zvýšené spotřebě tepla a energií. Současně se zvyšují i ztráty na kyselině vinné, což je způsobeno vícenásobnou manipulací s roztoky během výroby a projevuje se to vysokou spotřební normou základní suroviny, takže běžně dosahované provozní ztráty při výrobě převyšují až 20 procent hm. vztaženo na vstupní obsah kyseliny vinné.

V používané výrobní technologii nedochází ani k potřebnému vyčištění roztoků před krystalizací produktu, a to má za následek zhoršování kvality vyrobeného produktu zejména jeho zbarvení podle původní suroviny. Několikanásobnou rekrystalizací se snižuje i výrobní kapacita používaného výrobního zařízení.

Výše uvedené technologické i technickoekonomické nevýhody odstraňuje způsob přípravy kyseliny vinné z vinanu vápenatého podle vynálezu.

Jeho podstata spočívá v tom, že vinan vápenatý se podrobí rozkladu kyselinou sírovou o koncentraci 60 až 95 % hmot. a získaná suspenze síranu vápenatého v roztoku kyseliny vinné vykazuje hodnotu pH 0,9 až 1,9 v rozmezí teploty 50 až 90 °C. Tato suspenze se upraví přidáním aktivního uhlí v množství 0,5 až 25 hmot. dílů na 1 000 hmot. dílů kyseliny vinné a bentonitu v množství 1 až 50 hmot. dílů vztaženo na 1 000 hmot. dílů kyseliny vinné za účelem absorpce barviv a koloidních látek, které pak společně se sádrovcovým koláčem odcházejí do odpadu. Upravená suspenze se odfiltruje a sádrovcový koláč se promyje horkou vodou.

Získaný rozkladný roztok v složení 100 až 310 g kyseliny vinné, 10 až 50 g popelovin, 0,05 až 2 g chloridů a 5 až 30 g síranů v litru roztoku se podrobí čisticí operaci na silně kyselém katexu. Po dekantaci je roztok zbaven alkalických kovů zejména draslíku a vápníku,

dále železa a hliníku. Získaný roztok obsahuje nejvýše zbytek železa o koncentraci 0,01 g v litru roztoku a je podroben v další technologické fázi deanionizaci na slabě bázičím anexu, kde dojde k odstranění anorganických kyselin zejména kyseliny sírové, dusičné a chlorovodíkové.

Vyčištěný roztok obsahuje nejvýše 0,02 g kyseliny chlorovodíkové v litru roztoku kyseliny vinné. Zředěné vyčištěné roztoky se zahušťují na koncentraci 1 050 až 1 150 g kyseliny vinné v litru a poté se nechají krystalizovat mírným ochlazením v krystalizátoru, vzniklá suspenze se odstřeďuje a vlhká kyselina vinná se usuší. Matečné roztoky se zpracovávají opět po zahuštění a krystalizaci na kyselinu vinnou.

Způsob přípravy kyseliny vinné podle vynálezu je výhodnější ve srovnání se stávajícími technologiemi výroby hlavně z technickoekonomického hlediska, neboť se podstatně zlepšuje využití základní suroviny. Tímto postupem lze dosáhnout snížení technologických ztrát až o 10 % hmot. vztaženo na vstupní surovinu. Současně dojde ke snížení spotřeby energií, neboť zahuštěné roztoky lze přímo krystalizovat na hotový výrobek, což má za následek snížení vratnosti matečných roztoků na začátek výrobní linky ze stávajících 20 až 30 % hm. vztaženo na vstupní surovinu na maximálně 10 % hm.

Z toho plyne i úspora ostatních surovin potřebných na opakované zpracování kyseliny vinné v matečných roztocích. Protože se zjednoduší zásadně krystalizační okruh ve výrobní technologii, dojde také ke zvýšení výrobní kapacity na stávajícím technologickém zařízení a tudíž se zlepší produktivita práce.

Způsob podle vynálezu ilustrují dále uvedené příklady:

P ř í k l a d 1

V laboratorním měřítku byl nejprve připraven vinan vápenatý rozpuštěním 500 g vinného kamene s obsahem 72 % hmot. kyseliny vinné (360 g) ve 400 ml kyselině chlorovodíkové 32 % hmot. za intenzivního míchání při teplotě 70 °C. Po jedné hodině, kdy byl veškerý vinný kámen rozpuštěn, byla provedena neutralizace vápenným mlékem na hodnotu pH 4,5. Bylo spotřebováno cca 1 l vápenného mléka o koncentraci 170 g CaO/l. Po ochlazení na 50 °C byla suspenze dekantována a po přidání 700 ml studené vody byla provedena filtrace na vakuové nučce a filtrační koláč promyt objemem 1,5 l studené vody.

Po odsátí byl vinan vápenatý podroben rozkladu kyselinou sírovou o koncentraci 93 % hmot. Rozklad byl proveden tak, že odsátý vinan vápenatý v množství 925 g (s vlhkostí 49,7 % hmot.) byl suspendován s 300 ml vody a za intenzivního míchání byla přidávána kyselina sírová v množství 245 g. Konečné pH suspenze bylo upraveno na 1,0 a teplota udržována na 60 °C. Rozkladná suspenze byla pak upravena přídatkem 0,3 g aktivního uhlí a 2 g bentonitu a po homogenizaci byla vakuově odfiltrována a koláč sádrovce promyt horkou vodou.

Bylo získáno 1 250 ml rozkladného roztoku s obsahem 349 g kyseliny vinné o koncentraci 279 g kyseliny vinné, 12 g popelovin, 1,1 g chloridů a 21 g síranů v litru roztoku. Roztok byl čirý slabě nažloutlý a neobsahoval červené barvivo z původní suroviny. Rozkladný roztok ohřátý na 60 °C byl pak podroben dekationizaci na sloupcové koloně objemu 250 ml s náplní silně kyselého katexu Ostion KS-2. Během průchodu kolonou byl na výstupu sledován obsah draslíku a železa. Nasycení kolony kationty je signalizováno zvýšeným obsahem železa v prošlém roztoku.

Dekationizovaný roztok vykazoval obsah železa 0,005 g v litru roztoku. Tento roztok byl pak podroben deionizaci na slabě bázičím anexu LEWATIT MP 64 na sloupcové koloně objemu 250 ml. Roztok byl zbaven nežádoucích aniontů, zejména síranů, dusičnanů a chloridů. Byl sledován průběh deanionizace kontrolou průniku chloridů, které při nasycení kolony začnou procházet do deanionizovaného roztoku. Získaný deanionizovaný roztok obsahoval celkem 345 g ky-

seliny vinné při objemu 1 343 ml. Dále byl roztok vakuově zahušťován z původní koncentrace 257 g kyseliny vinné v litru na konečnou koncentraci 1 120 g kyseliny vinné v litru.

Zahuštěný roztok vykazoval hustotu $1\,310\text{ kg/m}^3$ při $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a za volného míchání byla provedena při pozvolném chladnutí během pěti hodin na teplotu $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ krystalizace. Suspenze byla odstředěna a získaná kyselina vinná usušena. Bylo získáno 158 g krystalické kyseliny vinné, která vyhovovala všem parametrům ČSN 66 1515. V matečném roztoku bylo zjištěno 172 g kyseliny vinné, takže celková výtěžnost byla 91,7 % vztaženo na původní surovinu.

P ř í k l a d 2

Do nádrže objemu 6 m^3 se předloží 2 t vinanu vápenatého o sušině 48 % hmot. (0,768 t kyseliny vinné), $0,5\text{ m}^3$ zředěného roztoku kyseliny vinné po vypírání sádrovcového koláče o koncentraci 42 g kyseliny vinné v litru (0,021 t kyseliny vinné). Za stálé homogenizace se přidává kyselina sírová o koncentraci 65 % hmot. až dostoupí hodnota pH na 1,55. Teplota se udržuje přívodem přímé páry na hodnotě $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rozkladná suspenze se upraví přidávkou aktivního uhlí v množství 11,6 kg a bentonitu v množství 3,4 kg.

Po důkladné homogenizaci byla provedena filtrace na vakuové nuči a sádrovcový koláč byl promyt horkou vodou. Byl získán čirý, slabě žlutý rozkladný roztok s obsahem 185 g kyseliny vinné v litru při objemu $3,97\text{ m}^3$ s obsahem 42 g popelovin, 1,6 g chloridů a 16 g síranů v litru. Rozkladný roztok byl pak podroben dekationizaci na sloupcové koloně naplněné silně kyselým katexem Ostion KS 2 o objemu $0,8\text{ m}^3$. Roztok po dekationizaci vykazoval nižší obsah železa než 0,005 g/l. Následně byl tento roztok podroben deanionizaci na provozní koloně se slabě bázičným anexem LEWATIT MP 64 o objemu $0,6\text{ m}^3$.

Získaný roztok neobsahoval sírany ani chloridy. Bylo získáno $4,47\text{ m}^3$ deanionizovaného roztoku o koncentraci 169 g kyseliny vinné v litru. Roztok byl pak zahušťován na vakuové odparce na hustotu $1\,320\text{ kg/m}^3$ při $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ a poté krystalizován v atmosférickém krystalizátoru ochlazováním na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po 15 hodinách byla vzniklá suspenze odstředěna a produkt usušen na fluidní sušárně.

Bylo získáno 0,355 t krystalické kyseliny vinné, která vyhovovala všem parametrům pro potravinářský produkt podle ČSN 66 1515. V matečném roztoku bylo nalezeno 0,385 t kyseliny vinné. Celkový výtěžek izolace kyseliny vinné z vinanu vápenatého činil 93,79 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy kyseliny vinné z vinanu vápenatého rozkladem kyselinou sírovou, zahušťováním a krystalizací vyznačený tím, že na vinan vápenatý se působí kyselinou sírovou o koncentraci 60 až 95 % hmot., načež se do vzniklé suspenze síranu vápenatého v roztoku kyseliny vinné o hodnotě pH 0,9 až 1,9 při teplotě $50\text{ až }90\text{ }^{\circ}\text{C}$ přidá aktivní uhlí v množství 0,5 až 25 dílů hmot. na 1 000 hmot. dílů kyseliny vinné a bentonit v množství 1 až 50 hmot. dílů na 1 000 hmot. dílů kyseliny vinné a dále se suspenze odfiltruje a získaný roztok se čistí na silně kyselém katexu a dekationizovaný roztok se dále podrobí deanionizaci na slabě bázičném anexu a takto vyčištěný roztok s obsahem 100 až 300 g kyseliny vinné v litru se zahustí na koncentraci 1 050 až 1 150 g kyseliny vinné v litru a popřípadě se za chlazení nechá krystalizovat, vzniklá suspenze se odstředí a vlhká kyselina vinná se usuší.