

COFe 31/48



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44296

Kl. 12 o, 11

Les Usines de Melle

Melle, Francja

Sposób ekstrahowania kwasu cytrynowego z roztworów wodnych

Patent trwa od dnia 4 sierpnia 1959 r.

Pierwszeństwo: 1 października 1958 r. (Francja).

Kwas cytrynowy najczęściej nie daje się krystalizować przez zatażanie jego surowych roztworów przemysłowych, pochodzących na przykład z fermentacji.

Ta niedogodność wynika z obecności znacznych ilości produktów mineralnych i organicznych, które utrudniają lub przeszkadzają w krystalizacji.

Ponieważ usunięcie tych zanieczyszczeń jest na ogół niemożliwe lub uciążliwe, korzystniejsza jest selektywna ekstrakcja kwasu z zanieczyszczonych roztworów. Najczęściej stosowany sposób ekstrakcji kwasu cytrynowego polega na wytrącaniu cytrynianu wapniowego i następnie wyparciu go z tej soli kwasem siarkowym. Można też ekstrahować kwas cytrynowy za pomocą selektywnego rozpuszczalnika, mało rozpuszczalnego w środowisku wodnym, przy czym wybiera się rozpuszczalnik maksymalnie ekstrahujący kwas cytrynowy, a minimalnie zanieczyszczenia. Z wyciągu kwas cytrynowy można wydzielić albo przez oddestylowanie rozpuszczalnika, albo

przez przemycanie wyciągu wodą. Otrzymuje się w ten sposób roztwór wodny kwasu cytrynowego, krystalizującego po stężeniu tego roztworu.

Niemiecki opis patentowy nr 555 810 podaje sposób ekstrahowania kwasu cytrynowego z jego surowych roztworów za pomocą normalnego butanolu i następnego przemycania wodą roztworu butanolowego, przy czym każdą operację prowadzi się trzykrotnie. Francuski opis patentowy nr 802 461 opisuje ogólnie ekstrakcję kwasów organicznych za pomocą mieszaniny rozpuszczalników z których jeden rozpuszcza się w wodzie (ketony takie jak keton metyloowoetylowy, estry), a drugi jest w wodzie nierozpuszczalny (eter). Również opis patentowy amerykański nr 2563739 dotyczy stosowania mieszaniny ketonu metyloowoetylowego i eteru izopropylowego do ekstrahowania kwasów organicznych, a stosowanie octanu etylu jest zastrzeżone w ogólnych przypadkach kwasów organicznych w amerykańskim opisie patentowym nr 2696404.

Każdy rozpuszczalnik charakteryzuje jego współczynnik podziału, określony stosunkiem stężenia kwasu w wyciągu do stężenia kwasu w fazie wodnej w stanie równowagi. Na ten współczynnik podziału tego samego rozpuszczalnika wpływa obecność zanieczyszczeń. Na przykład, przy stosowaniu normalnego butanolu znaleziono wartości podane poniżej w tablicy. CS oznacza stężenie kwasu cytrynowego w wyciągu, CA stężenie tego kwasu w fazie wodnej na litr, $\frac{CS}{CA}$ oznacza współczynnik podziału, Ti — zawartość zanieczyszczeń w gramach na litr fazy wodnej, przy czym zanieczyszczenia te pochodzą z roztworu fermentowanej melasy.

CS	CA	Ti	$\frac{CS}{CA}$
4,9	14	0	0,35
20,3	56	0	0,36
3,3	21,7	55	0,15
17,5	67,2	60	0,26

Oznaczając czystość fazy wodnej według stosunku $\frac{CA}{CA + Ti}$ (zawartość kwasu do zawartości suchej substancji), stwierdza się, że współczynnik podziału zmniejsza się, jeśli czystość warstwy wodnej zmniejsza się.

W tych warunkach widać, że wyciąganie kwasu cytrynowego z zanieczyszczonego roztworu wymaga wielkich ilości rozpuszczalnika. W rozpatrywanym przykładzie minimalna ilość potrzebna teoretycznie, przyjmując, że współczynnik podziału nie schodzi poniżej 0,16, wynosi 6,61 części rozpuszczalnika na 1 część roztworu kwasu cytrynowego, a w praktyce potrzeba nawet więcej.

Wśród poprzednio wymienionych rozpuszczalników do ekstrakcji kwasu cytrynowego, normalny butanol wykazuje największy współczynnik podziału, ten współczynnik dla roztworu czystego kwasu cytrynowego osiąga 0,36, podczas gdy dla ketonu metyloetylowego wynosi nie więcej niż 0,22, dla octanu etylu 0,10, a dla eterów jest bliski zera.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że butanol drugorzędowy (butanol - 2), odznacza się współczynnikiem podziału nadzwyczaj wysokim, mogącym osiągnąć wartość około dwukrotnie większą od butanolu normalnego.

Wynalazek dotyczy szczególnie zastosowania butanolu - 2, jako nowego rozpuszczalnika do ekstrakcji kwasu cytrynowego z roztworów wodnych, zwłaszcza z surowych roztworów przemysłowych. Do tego celu butanol - 2 można stosować w stanie czystym lub w mieszaninie z pomocniczym rozpuszczalnikiem, zdolnym do obniżania jego rozpuszczalności w fazie wodnej lub powiększenia czystości wyciągu, przy czym rozpuszczalnik pomocniczy można wybierać z szeregu alkoholi (normalny butanol, izobutanol, pentanol, heksanol, cykloheksanol), eterów (tlenek butylu lub etylu), ketonów (keton metyloetylowy, keton metyloizobutyloowy, izofofon), estrów (octan etylu, octan butylu, octan amylu, mleczan butylu, octan glikolu etylowego), węglowodorów (benzen, toluen, ksylen, cykloheksan, metylocykloheksan, oleje) lub związków chlorowanych (chlorobutan, trójkloroetylen, czterochloroetan, czterochlorek węgla), przy czym mieszanina powinna zawsze zawierać co najmniej 50% wagowych butanolu - 2.

Zmiany współczynnika podziału butanolu - 2 w odniesieniu do zanieczyszczonego roztworu kwasu cytrynowego nie prowadzą do stosowania nadmiernych ilości rozpuszczalnika, w celu zapewnienia ekstrakcji prawie całości (co najmniej 90%) kwasu cytrynowego zawartego w traktowanym roztworze. W praktyce stosuje się rozpuszczalnik w stosunku co najmniej 2 części wagowe, najkorzystniej 4—6 części, na 1 część wagową traktowanej cieczy.

W przypadku czystego kwasu cytrynowego w roztworze wodnym stwierdzono współczynnik podziału 0,68 w temperaturze 20°C, przy zastosowaniu przemysłowego butanolu - 2.

W przypadku roztworu fermentowanej melasy o składzie takim samym jak skład roztworu użytego w przypadku podanym powyżej przy zastosowaniu butanolu - 2 z n-butanolem przemysłowym stwierdzono następujące wyniki, mierzone w 5 członach baterii ekstrakcyjnej, posiadającej pięć naczyń do dekantacji i pracującej w przeciwnym kierunku, po ustaleniu równowagi:

Naczynie	CS	CA	Ti	$\frac{CA}{CS}$
1	2,1	8,4	55—60	0,25
2	4,2	16,8	„	0,25
3	8,4	28,0	„	0,30
4	12,6	36,4	„	0,35
5	21,0	51,1	„	0,41

Stosowano 5 części rozpuszczalnika na jedną część roztworu fermentowanej melasy i biorąc pod uwagę rozpuszczalności wzajemne, otrzymano w ten sposób wydajność ekstrakcji 91% zawartości kwasu cytrynowego w roztworze fermentowanej melasy.

W roztworach bardzo zanieczyszczonych, w których wartość $pH = 1,7 - 1,9$, współczynniki podziału mogą być niższe od wskazanych. W tych przypadkach stwierdzono, że obecność kwasu mineralnego w roztworze fermentowanej melasy, mającego na celu doprowadzenie do wskazanej wartości pH , wpływała na zwiększenie współczynników podziału. Stwierdzono, że rozpuszczalnik w warunkach przeprowadzonego badania nie ekstrahuje kwasu siarkowego:

Brzeczka surowa $pH = 2,3$			Brzeczka zakwaszona 5 g/litr H_2SO_4 $pH = 1,8$		
CS	CA	$\frac{CS}{CA}$	CS	CA	$\frac{CS}{CA}$
23,8	63	0,38	28,7	63	0,45
11,2	35,7	0,31	12,6	32,9	0,39
4,2	19,6	0,21	6,4	19,6	0,33

Zamiast kwasu siarkowego można stosować każdy inny mocny kwas mineralny; szczególnie kwas solny, kwas fosforowy lub kwas azotowy.

W ekstraktorze przeciwprądowym, kwas mineralny może się znajdować w kwaśnym roztworze zasilającym lub może być dodawany na jednej z półek aparatu ekstrakcyjnego.

W praktyce prowadzi się korzystnie ekstrakcję w temperaturze nie przewyższającej $40^\circ C$. w szczególności w temperaturze $15 - 40^\circ C$.

Z roztworu w drugorzędowym butanolu wymywa się kwas cytrynowy przez przemywanie tego roztworu wodą. Stwierdzono, że w tym przypadku temperatura, w której prowadzi się tę operację, może wpłynąć na jej przebieg: z jednej strony przy wzroście temperatury zmniejsza się rozpuszczalność rozpuszczalnika w wodzie, z drugiej strony współczynniki podziału zmniejszają się, co sprzyja ekstrakcji wtórnej. W wodzie zawierającej kwas cytrynowy, opuszczającej ekstraktor, stwierdzono 22% wagowych rozpuszczalnika w temperaturze $20^\circ C$ i 15% w temperaturze $45^\circ C$, a współczynniki podziału były bardzo bliskie wartości współczynników stwierdzonych dla czystych roztworów i wynoszą od około 0,7 w temperaturze $20^\circ C$ do 0,6 w temperaturze $45^\circ C$.

Ostatecznie jeśli wychodzi się z fermentowanej melasy, uwolnionej od grzybni, pleśni i ewentualnie od kwasu szczawiowego, w której zawartość kwasu cytrynowego wynosi około 55%, dochodzi się po ekstrakcji i ekstrakcji wtórnej do roztworu wodnego kwasu cytrynowego o czystości około 80%. Z tego roztworu można kwas cytrynowy krystalizować. Czystość można polepszyć, jeśli przed wtórną ekstrakcją roztwór kwasu w rozpuszczalniku przemyje się wodą, w ilości rzędu około 2% wyciągu. Takie przemywanie usuwa część zanieczyszczeń, których współczynnik podziału jest mniejszy od współczynnika kwasu cytrynowego wraz z około 5–10% kwasu cytrynowego, znajdującego się w rozpuszczalniku. Ciecz z przemywania kieruje się z powrotem do zasilania. To przemywanie przed wtórną ekstrakcją może zwiększyć czystość wyciągu końcowego z 80% do 82–83%.

Wyciąg wodny kwasu cytrynowego, po usunięciu za pomocą destylacji rozpuszczonego rozpuszczalnika stęży się do osiągnięcia syropu zawierającego 75–80% wagowych kwasu cytrynowego. Po krystalizacji, kryształy oddziela się od ługów macierzystych przez odwirowanie. Ługi macierzyste zawierają prawie całość zanieczyszczeń stężonego wyciągu wodnego i wykazują zawartości kwasu cytrynowego bliską 65%, o czystości 70–75%. Stwierdzono, że zawrócenie ich do zasilającego roztworu fermentowanej melasy jest możliwe co najmniej do granicy stężenia około 300 g/litr w zasilaniu pierwszego ekstraktora. To zawracanie wpływa na zwiększenie współczynnika podziału w ekstrakcji, a także czystości wyciągu końcowego, która może osiągnąć 85–87%. Nie ma potrzeby zwiększania ilości rozpuszczalnika ekstrahującego ani ilości wody do wtórnej ekstrakcji, przez co wzrasta ekonomiczność procesu.

Rozpuszczalnik uwolniony od kwasu cytrynowego wykorzystuje się ponownie w mieszaninie z rozpuszczalnikiem regenerowanym przez destylację ekstraktów wodnych z ekstraktora i z wtórnego ekstraktora. Może on być zanieczyszczony zanieczyszczeniami organicznymi, które można ewentualnie usunąć albo przez przemywanie alkaliami, albo za pomocą destylacji.

Tytułem przykładu, w oparciu o rysunek 20 stanie opisane urządzenie ekstrakcyjne składające się z trzech kolumn o działaniu ciągłym w przeciwprądzie: kolumny A, umieszczonej nad nią kolumny do przemywania C oraz kolumny do wtórnej ekstrakcji B. Kolumna C przedsta-

wiona jest jako przedłużenie kolumny A, ale może ona także być oddzielna.

Do urządzenia przewodem 1 wprowadza się brzeczkę melasową, poddaną fermentacji „cytrynowej“, zawierającą około 10% kwasu cytrynowego uwolnioną od grzybni i kwasu szczawiowego, której wartość pH doprowadzono kwasem siarkowym do 1,7. Jako rozpuszczalnik stosuje się przemysłowy butanol-2, nasycony wodą. Brzeczkę doprowadza się za pośrednictwem zbiornika zapasowego 2 i przewodu 1a, do wierzchołka kolumny A, podczas gdy rozpuszczalnik wprowadza się przewodem 3 od dołu tej kolumny. Z cieczy zasilającej ubywa kwas cytrynowy i wyczerpany roztwór, zawierający około 12–15% rozpuszczalnika, przechodzi przewodem 4 do urządzenia 5, służącego do regeneracji rozpuszczalnika, który przechodzi z powrotem do obiegu przewodami 6, 7, 8 i 9 na ogół w stanie uwodnionym.

Wyciąg (rozpuszczalnik z kwasem cytrynowym) przechodzi z wierzchołka kolumny A do dołu kolumny do przemywania C, na której wierzchołku wprowadza się przewodem 10 wodę pochodzącą z 11, w takiej ilości, że pochłania ona tylko około 5–10% kwasu, znajdującego się w brzeczce wyjściowej. W przykładzie, woda z wstępnego przemywania, do której przeszedł kwas na dole kolumny C, zostaje automatycznie doprowadzona do miejsca zasilania kolumny A.

Oczyszczony wyciąg wychodzący przewodem 12 z kolumny C doprowadza się do podstawy kolumny do wtórnej ekstrakcji B, podczas gdy wodę potrzebną do wylugowania kwasu z tego wyciągu wprowadza się przewodem 13 na wierzchołek kolumny B. Wyczerpany rozpuszczalnik, wychodzący z kolumny B przewodem 14, wraca do obiegu przewodami 7, 8 i 9. Woda zawierająca kwas cytrynowy, wychodząca z podstawy kolumny B, przechodzi przewodem 15 do aparatu 16, służącego do regeneracji rozpuszczalnika, który przesyła się dalej przewodem 17. W aparacie 18, po stężeniu roztwór wodny kwasu cytrynowego poddaje się krystalizacji, a ługi pokrystaliczne przesyła się przewodem 19 do brzeczki zasilającej. W wyniku tego stężenie globalne kwasu cytrynowego w zbiorniku 2 jest rzędu 15–30%.

W kolumnie B utrzymuje się temperaturę 40–70°C.

Zespół obejmuje zasilanie surowcem przewodem 1 i dwa odprowadzenia: 20 dla cieczy zasilającej wyczerpanej z kwasu cytrynowego i 21 stanowiący spust dla kryształów tego kwasu, in-

ne odprowadzenia służą do kierowania z powrotem do obiegu.

Całkowita wydajność =
krystaliczny kwas

kwas zawarty w brzeczce wyjściowej

może osiągnąć 95%, a nawet więcej, w zależności od skuteczności działania ekstraktora A.

Przykład. Poddaje się obróbce brzeczkę, z której uprzednio usunięto grzybnię i kwas szczawiowy, zawierającą 9,5% kwasu cytrynowego jednowodnego. Do punktu wejściowego urządzenia doprowadza się z powrotem ługi pokryształizacyjne, o zawartości 65% kwasu cytrynowego i wskutek tego, że przypada 0,138 kg ługów pokryształizacyjnych na 1 kg brzeczki cieczy w zbiorniku 2 zawiera 16,2% kwasu cytrynowego.

Kolumna A otrzymuje przewodem 1a 5 kg/godzinę całej cieczy i przewodem 3 25 kg/godzinę rozpuszczalnika (butanolu-2, nasyconego wodą), kolumna C otrzymuje przewodem 10 0,500 kg/godzinę wody, a kolumna B otrzymuje przewodem 13 12,5 kg/godzinę wody do przemywania.

Przewodem 4 usuwa się 6 kg/godzinę ścieków zawierających 0,4 kwasu cytrynowego, z wierzchołka kolumny A spływa 24,5 kg rozpuszczalnika o zawartości 3,21% kwasu cytrynowego, ten roztwór po przejściu do B zwraca 20,5 kg rozpuszczalnika, wylugowanego z kwasu, podczas gdy do podstawy B przewodem 15 spływa 16,5 kg/godzinę ścieków zawierających 4,76% kwasu cytrynowego, co stanowi w całości 0,787 kg kwasu cytrynowego, z którego wyciąga się 0,393 kg kwasu krystalicznego. Ługi pokryształizacyjne odsyła się do punktu wejściowego urządzenia.

Globalny bilans kwasu cytrynowego dla zespołu ekstrakcja – krystalizacja przedstawia się następująco:

$$\text{wejście: brzeczka: } 5 \times \frac{9.5}{100} \times \frac{1000}{1138} = 0,417$$

kg/godzinę

wyjście: odprowadzenie ścieków 20 : 0,024

kg/godzinę

spust krystalicznego kwasu 21 0,393

kg/godzinę.

Stanowi to globalną wydajność 95% kwasu cytrynowego, znajdującego się w brzeczce wyjściowej.

Bilans rozpuszczalnika jest następujący:

Wprowadzanie przewodem 3 25 kg/godzinę

Rozpuszczalnik wprowadzany

z powrotem do użytku, po

przemyciu, przewodem 14 20,5 kg/godzinę
 Rozpuszczalnik regenerowany 4,5 kg/godzinę
 w 5 i 16

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ekstrakcji ciągłej kwasu cytrynowego z jego wodnych roztworów, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik ekstrahujący stosuje się butanol-2 lub mieszaninę butanolu-2 z alkoholami, eterami, estrami, ketonami, węglowodorami lub chlorowanymi węglowodorami, przy czym mieszaniny te zawierają co najmniej 50% wagowych butanolu-2.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ekstrakcję prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 40°C, najkorzystniej w temperaturze 15–40°C.
3. Sposób według zastrz. 1–2, znamienny tym, że wartość pH surowego roztworu, który ma być poddawany ekstrakcji, doprowadza się do 1,7–1,9 przez dodawanie kwasu mineralnego bądź do surowego roztworu, bądź w dowolnym stadium ekstrakcji.
4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że kwas cytrynowy usuwa się z wyciągu przez ekstrakcję w przeciwapładzie za pomocą wody.
5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że przeciwapładową ekstrakcję wyciągu za pomocą wody prowadzi się w temperaturze 40–70°C.
6. Sposób według zastrz. 4–5, znamienny tym,

że przed przeciwapładową ekstrakcją za pomocą wody wyciąg poddaje się wstępnemu oczyszczaniu przez przemywanie wodą w ilości mniej więcej 2% wagowych w stosunku do wyciągu, przy czym ilość wody jest tak obliczona, że przy wstępnym oczyszczaniu ilość wyekstrahowanego kwasu cytrynowego wynosi mniej więcej 5–10% wodnego roztworu wyjściowego, który ma być ekstrahowany.

7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tym, że wodę z wstępnego przemywania zawierającą kwas cytrynowy wprowadza się do wodnego roztworu kwasu cytrynowego, z którego kwas ma być wydzielony.
8. Sposób według zastrz. 1–7, znamienny tym, że ług macierzysty po krystalizacji kwasu cytrynowego wprowadza się do obiegu kołowego i łączy się go w takich ilościach z wodnym roztworem kwasu cytrynowego, który ma być poddawany ekstrakcji, że całkowita zawartość kwasu cytrynowego w surowym roztworze wyjściowym i w ługu macierzystym wynosi mniej więcej 15–30%.
9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako roztwory wyjściowe stosuje się surowe techniczne roztwory kwasu cytrynowego, np. otrzymane przez fermentację.

Les Usines de Melle

Zastępca: mgr Józef Kamiński
 rzecznik patentowy

