

GORDANA S. UŠĆUMLIĆ¹
NEMANJA P. TRIŠOVIĆ¹
MILAN Z. PETROVIĆ¹
NATAŠA V. VALENTIĆ¹
SLOBODAN D. PETROVIĆ^{1,2}

¹Katedra za organsku hemiju,
Tehnološko-metalurški fakultet,
Univerzitet u Beogradu, Beograd
²Hemofarm koncern, Vršac

STRUČNI RAD

UDK 661.842:074.5:661.833:074.5:
:66.091.3

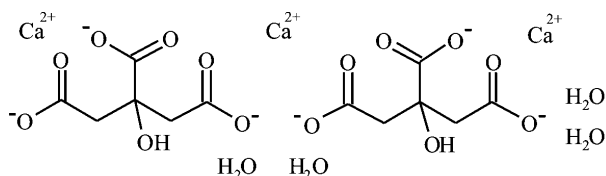
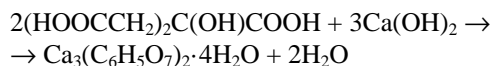
DOI: 10.2298/HEMIND0904345U

OPTIMIZACIJA POSTUPKA SINTEZE KALCIJUM- I NATRIJUM-CITRATA U LABORATORIJSKIM I POLUINDUSTRIJSKIM USLOVIMA

Kalcijum- i natrijum-citrat se koriste u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji kao regulatori kiselosti, emulgatori, stabilizatori itd. Ove soli se ne proizvode u našoj zemlji i sva potrebna količina (oko 20 tona godišnje) se uvozi. Cilj ovog rada je da se izvrši optimizacija postupka sinteze kalcijum- i natrijum-citrata na laboratorijskom nivou i da se dobijeni rezultati primene za projektovanje poluindustrijskog postrojenja za njihovu proizvodnju. Optimizacija postupka za sintezu ovih soli obuhvata: izbor reaktanata i njihovog molskog odnosa, laboratorijsku opremu, redosled dodavanja reaktanata, izbor radne temperature, izdvajanje gotovog proizvoda iz reakcione smeše, prinos i kvalitet proizvoda. Kvalitet proizvoda mora da zadovolji standarde neophodne za prehrambenu i farmaceutsku industriju. Na osnovu rezultata istraživanja ostvarenih u laboratorijskim uslovima predložena je sinteza u poluindustrijskom postrojenju za proizvodnju citrata.

Limunska kiselina (2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksilna kiselina) gradi mono, di i trobazne soli sa hidroksidima metala, amonijakom i aminima. Soli mogu da se dobiju u reakciji neutralizacije između limunske kiseline i odgovarajuće baze ili u reakciji zamene, koristeći odgovarajuće soli limunske kiseline i odgovarajuće rastvorne soli metala [1].

Kalcijum-citrat je bela kristalna supstanca (slika 1). Dobija se reakcijom neutralizacije između limunske kiseline i određene baze: kalcijum-oksida, kalcijum-hidroksida ili kalcijum-karbonata, pri čemu kristališe iz vode kao tetrahidrat [2]:



Slika 1. Struktura kalcijum-citrat tetrahidrata.
Figure 1. Structure of calcium citrate tetrahydrate.

Kalcijum-citrat tetrahidrat je nerastvoran u vodi i alkoholu. Koristi se kao regulator kiselosti u raznim voćnim proizvodima i konditorskoj industriji, alkoholnim pićima, kao sredstvo za dizanje testa, kao antioksidans i konzervans u mesnoj industriji i industriji mleka i mlečnih proizvoda, učvršćivač itd. [3–5]. Ima veliku primenu i u medicini i farmaciji [4–6].

Natrijum-citrat dihidrat se najviše koristi od svih soli limunske kiseline. Najčešće se dobija u reakciji neutralizacije između vodenog rastvora limunske kise-

line i natrijum-hidroksida. Ova reakcija je vrlo egzotermna [1]:



Umesto natrijum-hidroksida mogu se upotrebiti natrijum-karbonat ili natrijum-hidrogenkarbonat. Prilikom korišćenja ovih reagenasa, izdvaja se ugljen-dioksid u velikim količinama, što dalje rezultuje velikim penućanjem reakcione smeše, ali je reakcija manje egzotermna [2].

Mono- i dinatrijum-citrati se dobijaju dodatkom odgovarajuće (manje) količine odabranih jedinjenja natrijuma.

Natrijum-citrat dihidrat se koristi kao regulator kiselosti i konzervans u raznim mesnim i mlečnim proizvodima, prerađevinama od voća, alkoholnim i bezalkoholnim pićima i kao antioksidans za proizvode od ribe [8–10].

U ovom radu su optimizovani postupci za sintezu kalcijum-citrat tetrahidrata i natrijum-citrat dihidrata u laboratorijskim i poluindustrijskim uslovima.

EKSPERIMENTALNI DEO

Sinteza kalcijum-citrat tetrahidrata

Kalcijum-citrat tetrahidrat je sintetizovan reakcijom neutralizacije limunske kiseline i kalcijum-hidroksida. Za sintezu navedene soli veoma važni reakcioni parametri su:

- molski odnos reaktanata;
- pH vrednost reakcione smeše;
- radna temperatura;
- zapremina demineralizovane vode;
- uslovi kristalizacije proizvoda;
- uslovi izdvajanja proizvoda iz reakcione smeše;
- kvalitet dobijenog proizvoda.

U literaturi nisu navedeni svi podaci koji se odnose na izbor navedenih reakcionih parametara. Iz tog razloga, u ovom radu je izvršena optimizacija molskog od-

Autor za prepisku: G. Ušćumlić, Tehnološko-metalurški fakultet, Kariđejeva 4, 11120 Beograd.
E-pošta: goca@tmf.bg.ac.rs
Rad primljen: 31. mart 2009.
Rad prihvaćen: 11. jun 2009.

nosa reaktanata, reakcione temperature i zapremine demineralizovane vode koja se koristi za sintezu, pri čemu je vrednost pH reakcione sredine kontrolisana. Praćena je promena prinosa proizvoda u zavisnosti od promene reakcionih parametara. Kvalitet dobijenog proizvoda je kontrolisan FT-IR spektroskopijom.

Sinteza kalcijum-citrat tetrahidrata pri različitim molskim odnosima reaktanata na sobnoj temperaturi (25 °C)

Pet vodenih rastvora limunske kiseline različitih koncentracija (tabela 1, eksperimenti 1–5) dodaju se u suspenzije 4,45 g (60,0 mmol) kalcijum-hidroksida u 27,6 ml demineralizovane vode uz energično mešanje na sobnoj temperaturi. Po dodavanju rastvora limunske kiseline, reakciona smeša se zagreje do 50 °C. Reakciona smeša se potom hladi uz mešanje do sobne temperature i meri se njena pH vrednost. Izdvojeni kristali se odvoje filtriranjem i suše do konstantne mase na temperaturi 80–100 °C. Ostvareni prinosi su navedeni u tabeli 1 (eksperimenti 1–5).

Sinteza kalcijum-citrat tetrahidrata pri različitim molskim odnosima reaktanata na temperaturi od 50 °C

Suspenzija 4,45 g (60,0 mmol) kalcijum-hidroksida u 27,6 ml demineralizovane vode se zagreje na 50 °C i doda se u prethodno pripremljene rastvore limunske kiseline različitih koncentracija (tabela 1, eksperimenti 6–10). Prilikom dodavanja suspenzije, temperatura reakcione smeše poraste do 68 °C. Reakcija se odvija uz

energično mešanje 30 min (temperatura se održava na 50 °C) pri čemu kristali kalcijum-citrat tetrahidrata počinju da se izdvajaju. Nakon hlađenja do sobne temperature, pristupa se filtraciji dobijene smeše i izmeri se pH vrednost filtrata. Kristali kalcijum-citrat tetrahidrata se suše do konstantne mase na 80–100 °C. U tabeli 1 su navedene korišćene mase reaktanata i ostvareni prinosi u svakoj sintezi (eksperimenti 6–10).

Sinteza kalcijum-citrat tetrahidrata pri različitim molskim odnosima reaktanata na temperaturi od 0 °C

Suspenzija 4,45 g (60,0 mmol) kalcijum-hidroksida u 27,6 ml demineralizovane vode se hladi do 0 °C. Takođe, tri rastvora limunske kiseline različitih koncentracija (tabela 1, eksperimenti 11–13) se ohlade na 7–10 °C. U suspenziju kalcijum-hidroksida se dodaje rastvor limunske kiseline i reakciona smeše se energično meša još 30 min. Temperatura reakcione smeše se poveća i do 30 °C, ali se po dodavanju limunske kiseline održava na 0 °C tokom 30 min. Nakon toga, reakciona smeša se ostavi da dostigne sobnu temperaturu (25 °C), pri čemu se kristali kalcijum-citrat tetrahidrata pojavljuju već na 15 °C. Reakciona smeša se filtrira, izmeri se pH vrednost filtrata, a kristali kalcijum-citrat tetrahidrata se suše do konstantne mase na 80–100 °C. U tabeli 1 su prikazane mase reaktanata i ostvareni prinosi soli (eksperimenti 11–13).

Tabela 1. Sinteza kalcijum-citrat tetrahidrata pri različitim eksperimentalnim uslovima
Table 1. Synthesis of calcium citrate tetrahydrate under different experimental conditions

Red. br.	Suspenzija kalcijum-hidroksida			Rastvor limunske kiseline			Količina H ₃ A u odnosu na stehiometrijsku mol%	pH	Temperatura °C	Prinos ^b %
	Ca(OH) ₂		Voda	H ₃ A ^a		Voda				
	m / g	n / mmol	V / cm ³	m / g	n / mmol	V / cm ³				
1	4,45	60,0	27,6	8,15	42,4	16,6	6,0	3,20	25	83,9
2	4,45	60,0	27,6	7,99	41,6	16,3	4,0	3,34	25	88,4
3	4,45	60,0	27,6	7,68	40,0	15,7	0,0	3,75	25	90,5
4	4,45	60,0	27,6	7,38	38,4	15,1	-4,0	11,55	25	90,7
5	4,45	60,0	27,6	7,22	37,6	14,8	-6,0	11,91	25	88,7
6	4,45	60,0	27,6	8,15	42,4	16,6	6,0	3,18	50	83,6
7	4,45	60,0	27,6	7,99	41,6	16,3	4,0	3,56	50	90,4
8	4,45	60,0	27,6	7,68	40,0	15,7	0,0	3,85	50	90,0
9	4,45	60,0	27,6	7,38	38,4	15,1	-4,0	11,75	50	90,1
10	4,45	60,0	27,6	7,22	37,6	14,8	-6,0	12,15	50	89,0
11	4,45	60,0	27,6	7,99	41,6	16,3	4,0	3,60	0	88,0
12	4,45	60,0	27,6	7,68	40,0	15,7	0,0	4,10	0	89,3
13	4,45	60,0	27,6	7,38	38,4	15,1	-4,0	6,45	0	88,6
14	4,45	60,0	55,2	7,99	41,6	16,3	4,0	3,58	25	89,5
15	4,45	60,0	110,4	7,99	41,6	16,3	4,0	3,78	25	88,7

^aLimunska kiselina; ^bračunato na limunsku kiselinu

Sinteza kalcijum-citrat tetrahidrata u različitim zapreminama demineralizovane vode na sobnoj temperaturi

Masa od 4,45 g (60,0 mmol) kalcijum-hidroksida se suspenduje u tri različite zapremine demineralizovane vode (tabela 1, eksperimenti 2, 14 i 15). Dobijene suspenzije se dodaju, uz energično mešanje, u tri rastvora limunske kiseline istih koncentracija na sobnoj temperaturi. Po završetku reakcije, reakciona smeša se hladi i kristali kalcijum-citrat tetrahidrata se izdvajaju filtracijom. Izmeri se pH vrednost filtrata, a kristali se suše do konstantne mase na 80–100 °C. U tabeli 1 su prikazani ostvareni prinosi soli (eksperimenti 14 i 15).

Identifikacija proizvoda je izvršena IR spektroskopijom. IR spektri su snimljeni na FT-IR spektrofotometru Bomem MB u obliku KBr tableta. IR spektri pokazuju karakteristične trake: na 3447,0 cm⁻¹ za OH grupu i na 1540,6 cm⁻¹ za vezu Ca²⁺ sa karboksilatnim anjonom. Tačka topljenja je određena kapilarnom metodom na aparatu Electrotermal (0–400 °C) i iznosi 120 °C. Tačka topljenja i spektralne karakteristike su bile identične sa čistim uzorkom soli proizvođača Fluka.

Sinteza natrijum-citrat dihidrata

Natrijum-citrat dihidrat je sintetizovan reakcijom neutralizacije limunske kiseline i natrijum-hidroksida. Za sintezu navedene soli veoma važni reakcioni parametri su:

- molski odnos reaktanata;
- pH vrednost reakcione smeše;
- radna temperatura;
- zapremina demineralizovane vode;

- uslovi kristalizacije proizvoda;
- uslovi izdvajanja proizvoda iz reakcione smeše.

Sinteza natrijum-citrat dihidrata pri različitim molskim odnosima reaktanata na sobnoj temperaturi (25 °C)

U 40% rastvor natrijum-hidroksida dodaju se različite mase limunske kiseline (tabela 2, eksperimenti 1–7) na sobnoj temperaturi. Pri dodavanju kiseline temperatura reakcione smeše dostiže preko 95 °C. Reakciona smeša se meša još 30 min, a nakon toga se hladi. Izdvajanje kristala natrijum-citrat dihidrata započinje na temperaturi od 70 °C. Reakciona smeša se hladi do sobne temperature i, zatim, filtrira. Izmere se pH vrednosti filtrata. Kristali natrijum-citrat dihidrata se suše do konstantne mase na 80 °C. U tabeli 2 su prikazane količine reaktanata i ostvareni prinosi soli (eksperimenti 1–7).

Sinteza natrijum-citrat dihidrata pri različitim molskim odnosima reaktanata na povišenoj temperaturi (100 °C)

Sedam rastvora dobijenih rastvaranjem 11,4 g natrijum-hidroksida u 7,00 ml demineralizovane vode se zagreje do 50 °C. Rastvori različitih količina limunske kiseline u demineralizovanoj vodi (tabela 2, eksperimenti 8–14) zagreju se do 100 °C i postepeno se dodaju u rastvor natrijum-hidroksida. Reakcija je veoma egzotermna i temperatura reakcione smeše se povećava do 110 °C. Reakciona smeša se meša 30 min na ovoj temperaturi, a potom se hladi do sobne temperature. Kristali natrijum-citrat dihidrata se izdvajaju filtracijom i suše do konstantne mase na 80 °C. U tabeli 2 su prikazane količine reaktanata i ostvareni prinosi soli (eksperimenti 8–14).

Identifikacija proizvoda je izvršena IR spektroskopijom. IR spektri dobijenog proizvoda pokazuju maksi-

Tabela 2. Sinteza natrijum-citrat dihidrata pri različitim eksperimentalnim uslovima
Table 2. Synthesis of sodium citrate dihydrate under different experimental conditions

Red. br.	Rastvor natrijum-hidroksida			Rastvor limunske kiseline			Količina H ₃ A u odnosu na stehiometrijsku mol%	pH	Temperatura °C	Prinos ^b %
	NaOH		Voda	H ₃ A ^a		Voda				
	m / g	n / mmol	V / cm ³	m / g	n / mmol	V / cm ³				
1	11,43	285,8	16,5	20,13	104,8	–	10,0	5,51	25	39,8
2	11,43	285,8	16,5	19,40	101,0	–	6,0	5,64	25	38,9
3	11,43	285,8	16,5	19,03	99,1	–	4,0	5,68	25	40,3
4	11,43	285,8	16,5	18,30	95,3	–	0,0	6,37	25	47,0
5	11,43	285,8	16,5	17,57	91,5	–	–4,0	12,20	25	45,7
6	11,43	285,8	16,5	17,20	89,5	–	–6,0	12,41	25	45,2
7	11,43	285,8	16,5	16,47	85,7	–	–10,0	12,39	25	47,8
8	11,43	285,8	7,0	20,13	104,8	5,5	10,0	3–5	100	81,8
9	11,43	285,8	7,0	19,40	101,0	5,3	6,0	3–6	100	71,7
10	11,43	285,8	7,0	19,03	99,1	5,2	4,0	5–6	100	95,2
11	11,43	285,8	7,0	18,30	95,3	5,0	0,0	10–12	100	92,6
12	11,43	285,8	7,0	17,57	91,5	4,8	–4,0	10–12	100	85,0
13	11,43	285,8	7,0	17,20	89,5	4,7	–6,0	10–12	100	75,8
14	11,43	285,8	7,0	16,45	85,6	4,5	–10,0	11–12	100	80,3

^aLimunska kiselina; ^bračunato na limunsku kiselinu

mume na $3455,1 \text{ cm}^{-1}$, koji je karakterističan za OH grupu, i na $1590,2 \text{ cm}^{-1}$, koji je karakterističan za $\text{COO}^- \text{Na}^+$ grupu. Tačka topljenja je određena kapilarnom metodom na aparatu Electrotermal ($0\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$) i iznosi $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Tačka topljenja i spektralne karakteristike su bile identične sa čistim uzorkom soli proizvođača Fluka.

REZULTATI I DISKUSIJA

Optimizacija postupka sinteze kalcijum-citrat tetrahidrata u laboratorijskim uslovima

Optimizacija postupka sinteze kalcijum-citrat tetrahidrata na sobnoj temperaturi ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Sinteza kalcijum-citrat tetrahidrata na sobnoj temperaturi je izvedena pri različitim molskim odnosima reaktanata. Limunska kiselina je dodata u višku od 4,0 i 6,0 mol% i u manjku od 4,0 i 6,0 mol%. Najveći prinos od 90,7% ostvaren je u sintezi 4 (tabela 1) kada je limunska kiselina dodata u manjku od 4,0 mol%. Rezultati su grafički prikazani na slici 2.

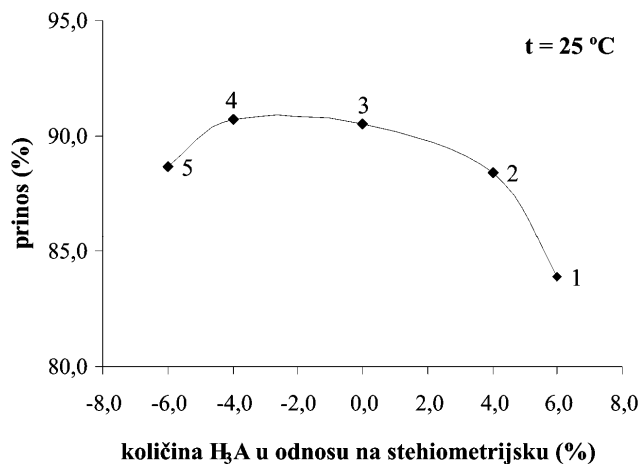
Optimizacija sinteze kalcijum-citrat tetrahidrata na temperaturi od $50 \text{ }^\circ\text{C}$

Sinteza kalcijum-citrat tetrahidrata na temperaturi od $50 \text{ }^\circ\text{C}$ je takođe izvedena pri različitim molskim odnosima reaktanata. Na ovaj način smo hteli da utvrdimo kako povišenje temperature utiče na prinos kalcijum-citrat tetrahidrata. Rezultati su grafički prikazani na slici 3.

Najveći prinos je ostvaren pri višku limunske kiseline od 4,0 mol%. Daljim povećavanjem količine kiseline, prinos proizvoda se smanjuje.

Optimizacija sinteze kalcijum-citrata tetrahidrata na temperaturi od $0 \text{ }^\circ\text{C}$

Rezultati ovog eksperimenta su grafički prikazani na slici 4. Najveći prinos proizvoda na temperaturi od $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ostvaren je pri ekvimolskom odnosu reaktanata.



Slika 2. Zavisnost prinosa kalcijum-citrat tetrahidrata od procenta viška limunske kiseline na $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figure 2. Yield of calcium citrate tetrahydrate as a function of percentage excess of citric acid at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na osnovu rezultata eksperimenata, koji su izvedeni na različitim temperaturama, (slike 2–4) može se uočiti da su najbolji prinosi ostvareni na sobnoj temperaturi ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) i na povišenoj temperaturi od $50 \text{ }^\circ\text{C}$ pri višku, odnosno manjku kiseline od 4,0 mol%. Ovi prinosi su relativno visoki (oko 90%).

Optimizacija postupka sinteze kalcijum-citrat tetrahidrata menjanjem zapremine demineralizovane vode na sobnoj temperaturi

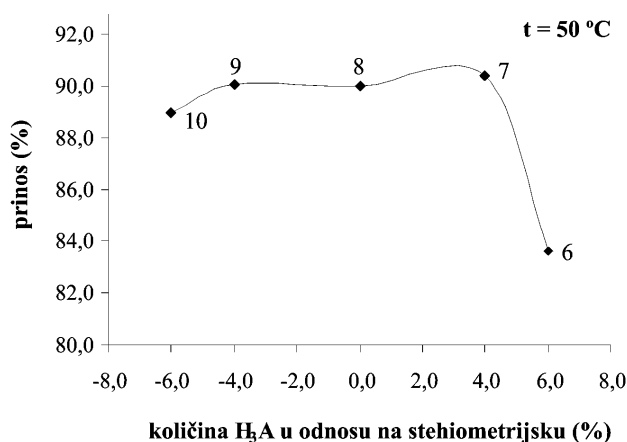
U okviru optimizacije ovog postupka, izvedene su sinteze kalcijum-citrat tetrahidrata sa različitim zapreminama demineralizovane vode u kojoj je suspendovan kalcijum-hidroksid. Ove sinteze su izvedene pri višku od 4,0 mol% limunske kiseline (tabela 1, eksperimenti 7, 14 i 15). Rezultati su grafički prikazani na slici 5. Uočava se da se sa povećanjem zapremine demineralizovane vode masa izdvojenog proizvoda neznatno smanjuje.

Predložen postupak sinteze kalcijum-citrat tetrahidrata u poluindustrijskim uslovima

Na osnovu izvršene optimizacije postupka sinteze kalcijum-citrat tetrahidrata u laboratorijskim uslovima, došlo se do zaključka da je sinteza 4 (tabela 1), u postupku koji se izvodi na sobnoj temperaturi, najekonomičnija.

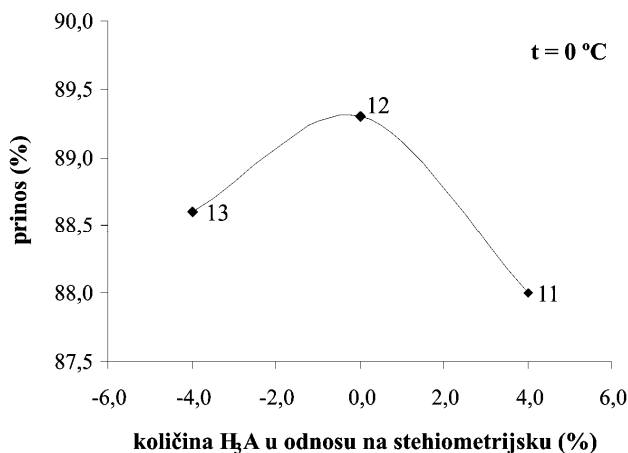
Rastvor limunske kiseline se dodaje u suspenziju kalcijum-hidroksida. U okviru optimizacije ovog postupka menjanjem molskog odnosa reaktanata najveći prinos je ostvaren u sintezi koja se izvodi sa manjkom limunske kiseline od 4,0 mol%. Takođe se uočava da među prinosima u sintezama 2–5 u istom postupku ne postoji drastična razlika.

Postupci sinteze kalcijum-citrat tetrahidrata na povišenoj i sniženoj temperaturi daju slične prinose, naročito sinteza 7 u postupku koji se izvodi na temperaturi



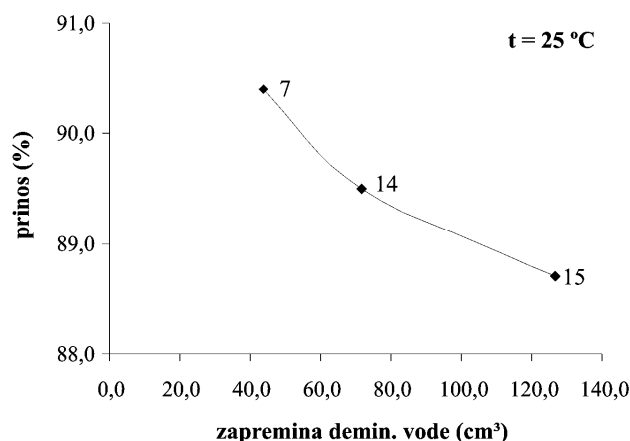
Slika 3. Zavisnost prinosa kalcijum-citrat tetrahidrata od procenta viška limunske kiseline na $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figure 3. Yield of calcium citrate tetrahydrate as a function of percentage excess of citric acid at $50 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 4. Zavisnost prinosa kalcijum-citrat tetrahidrata od procenta viška limunske kiseline na 0 °C.

Figure 4. Yield of calcium citrate tetrahydrate as a function of percentage excess of citric acid at 0 °C.



Slika 5. Prinos kalcijum-citrat tetrahidrata pri različitim zapreminama demineralizovane vode.

Figure 5. Yield of calcium citrate tetrahydrate at different volumes of demineralized water.

od 50 °C (prinos od 90,4%). Sinteze koje se izvode na temperaturi od 0 °C imaju neznatno manje prinose koji se kreću od 88,0 do 89,3%.

Sinteza 4, koja se izvodi na sobnoj temperaturi, ipak je odabrana kao najbolja za industrijske uslove, jer se znatno smanjuju troškovi koje bi nastali da se radi bilo na povišenoj ili sniženoj temperaturi. Zbog toga je i izvršena poluindustrijska proba ovog postupka. Korišćene mase reaktanata i ostvareni prinos su prikazani u tabeli 3.

Optimizacija postupka sinteze natrijum-citrat dihidrata u laboratorijskim uslovima

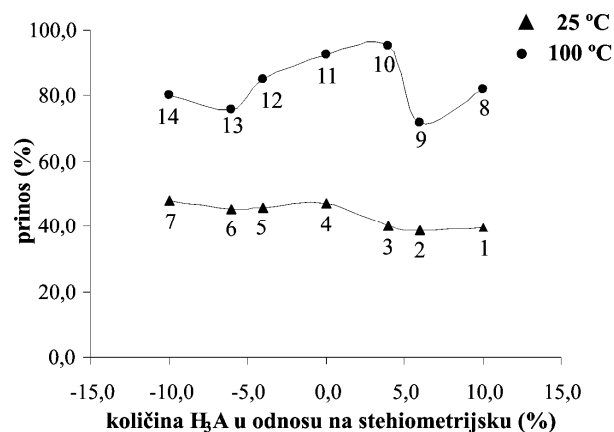
Optimizacija postupka sinteze natrijum-citrat dihidrata na sobnoj temperaturi (25 °C)

U okviru optimizacije ovog postupka, sinteza natrijum-citrat dihidrata na sobnoj temperaturi je izvedena pri različitim molskim odnosima reaktanata. Limunska kiselina je dodata u višku od 4,0, 6,0 i 10,0 mol%, ali i u manjku od 4,0, 6,0 i 10,0 mol%. Najveći prinos je ostvaren u sintezi 7 (tabela 2) koja se izvodi sa manjkom limunske kiseline od 10,0 mol%. Ni u jednom od eksperimenata nije dobijen zadovoljavajući prinos.

Optimizacija postupka sinteze natrijum-citrata dihidrata na 100 °C

Sinteza natrijum-citrat dihidrata je izvedena uz zagrevanje sa rastvorima limunske kiseline različitih koncentracija (tabela 2). Razlika između ovog postupka i

postupka na sobnoj temperaturi je u tome što je zapremina demineralizovane vode u kojoj je rastvoren natrijum-hidroksid smanjena i, umesto čvrste limunske kiseline, korišćen je njen koncentrovan rastvor. Najveći prinos od 95,2% je ostvaren u sintezi 10 (tabela 2) koja se izvodi sa viškom limunske kiseline od 4,0 mol%. Može se zaključiti da je u postupku na povišenoj temperaturi i sa nešto smanjenom zapreminom demineralizovane vode postignut znatno veći prinos proizvoda u odnosu na postupak izveden na sobnoj temperaturi. Rezultati oba postupka su grafički prikazani na slici 6.



Slika 6. Zavisnost prinosa natrijum-citrat dihidrata od procenta viška limunske kiseline na različitim temperaturama. Figure 6. Yield of sodium citrate dihydrate as a function of percentage excess of citric acid at different temperatures.

Tabela 3. Predloženi postupak sinteze kalcijum-citrat tetrahidrata u poluindustrijskim uslovima
Table 3. Proposed procedure for the semi-industrial synthesis of calcium citrate tetrahydrate

Suspenzija kalcijum-hidroksida		Rastvor limunske kiseline		Količina H ₃ A u odnosu na stehiometrijsku, mol%	Temperatura °C	Prinos ^b %
Ca(OH) ₂ (kg)	Voda (l)	H ₃ A ^a (kg)	Voda (l)			
4,45	27,6	7,38	15,1	-4,0	25	90,7

^aLimunska kiselina; ^bračunato na limunsku kiselinu

Predložen postupak sinteze natrijum-citrat dihidrata u poluindustrijskim uslovima

Na osnovu izvršene optimizacije postupka sinteze natrijum-citrat dihidrata u laboratorijskim uslovima došlo se do zaključka da je sinteza 10 u postupku koji se izvodi uz zagrevanje najekonomičnija.

Razlika u ostvarenim prinosima u sintezama na sobnoj i povišenoj temperaturi je značajna i iznosi u proseku oko 40%, tj. najveći prinos ostvaren postupkom uz zagrevanje iznosi 95,2%, dok najveći prinos ostvaren postupkom na sobnoj temperaturi iznosi svega 47,0%.

Zbog toga je i izvršena poluindustrijska proba ove sinteze natrijum-citrata dihidrata. Korišćene količine reaktanata i ostvareni prinos su prikazani u tabeli 4.

Pri tome se došlo do sledećih zaključaka:

– Ostvaren je značajno veći prinos proizvoda na povišenoj nego na sobnoj temperaturi.

– Molski odnosi reaktanata sa kojima je ostvaren najveći prinos kreću se od 4,0 mol% manjka do 4,0 mol% viška dodate kiseline.

– Treba koristiti najmanju moguću zapreminu demineralizovane vode, jer je rastvorljivost dobijene soli velika.

– Bolji rezultati su dobijeni kada je korišćen rastvor limunske kiseline nego kada je dodata u čvrstom stanju i kada je rastvor limunske kiseline dodat odjednom (uz izrazite mere opreza zbog egzoternosti reakcije).

Tabela 4. Predloženi postupak sinteze natrijum-citrata dihidrata i poluindustrijskim uslovima
Table 4. Proposed procedure for the semi-industrial synthesis of sodium citrate dihydrate

Rastvor natrijum-hidroksida		Rastvor limunske kiseline		Količina H ₃ A u odnosu na stehiometrijsku, mol%	Temperatura °C	Prinos ^b %
NaOH (kg)	Voda (l)	H ₃ A ^a (kg)	Voda (l)			
11,4	7,0	7,4	15,1	4,0	100	95,2

^aLimunska kiselina; ^bračunato na limunsku kiselinu

ZAKLJUČAK

U ovom radu izvršena je optimizacija postupaka za sintezu kalcijum-citrat tetrahidrata i natrijum-citrat dihidrata u laboratorijskim uslovima i predložen je optimalni postupak sinteze ovih soli u poluindustrijskim uslovima.

U okviru optimizacije postupka sinteze kalcijum-citrat tetrahidrata optimizovani su sledeći parametri:

- radna temperatura,
- molski odnos reaktanata,
- zapremina demineralizovane vode, i
- način i redosled dodavanja reaktanata.

Došlo se do sledećih zaključaka:

– Najbolji prinosi su ostvareni na sobnoj temperaturi.

– Molski odnosi reaktanata sa kojima je ostvaren najveći prinos kreću se od 4,0 mol% manjka do 4,0 mol% viška dodate kiseline.

– Treba koristiti što manju zapreminu demineralizovane vode jer se dobijena so dobro rastvara.

– Bolji rezultati su ostvareni dodavanjem rastvora limunske kiseline u suspenziju kalcijum-hidroksida.

U okviru optimizacije postupka za sintezu natrijum-citrat dihidrata optimizovani su sledeći reakcioni parametri:

- radna temperatura,
- molski odnos reaktanata,
- zapremina demineralizovane vode, i
- način dodavanja reaktanata.

Na osnovu rezultata ostvarenih u ovom radu izvršena je probna sinteza kalcijum- i natrijum-citrata u poluindustrijskim uslovima u kompaniji Prva iskra, Namenska proizvodnja a.d., Barič, pri čemu su dobijeni rezultati potvrđeni.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (inovacioni projekat 451-01-02960/2006-36) i kompaniji Prva iskra, Namenska proizvodnja a.d., Barič.

LITERATURA

- [1] C. Wolfgang (ed.), Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A 7, VCH, Federal Republic of Germany, 1986, pp. 120–124.
- [2] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed., Vol. 6, Wiley-Interscience, New-York, 2002, pp. 1–46.
- [3] N.A. Eskin, H.M. Henderson, R.J. Townsend, Biochemistry of Foods, Academic Press, New York, 1981.
- [4] K.H. Moledina, J. Food Sci. **42** (1977) 759.
- [5] L.L. Diosady, P. Sleggs, T. Kaji, J. Am. Oil. Chem. Sci. **52** (1975) 248.
- [6] J. White, R. Kolb, U.S. Patent 2,999,293, 1961.
- [7] A. Smiles, Y. Kakuda, B. Macdonald, J. Am. Oil. Chem. Sci. **65** (1988) 1151.
- [8] A.N. Osband, F.W. Gray, J.C. Jervert, U.S. Patent 3,956,156, 1976.
- [9] D. Entriken, C. Becker, J. Am. Pharm. Assoc. **43** (1954) 693.
- [10] B.D. Chang, U.S. Patent 4,028,262, 1977.

SUMMARY**OPTIMIZATION OF THE PROCEDURE FOR THE SYNTHESIS OF CALCIUM AND SODIUM CITRATE IN LABORATORY AND SEMI-INDUSTRIAL CONDITIONS**Gordana S. Uščumlić¹, Nemanja P. Trišović¹, Milan Z. Petrović¹, Nataša V. Valentić¹, Slobodan D. Petrović^{1,2}¹Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade²Hemofarm Concern, Vršac

(Professional paper)

The aim of this investigation is the development of the optimal laboratory procedure for the synthesis of calcium and sodium citrate and the application of obtained results in a project for a semi-industrial installation for its production. These salts are used as an additive in numerous food and pharmaceutical products. Basically, they have to satisfy quality requirements, which is the reason why the procedure for their synthesis needs to be optimized in aspects of selection of reactants, their molar ratio, necessary laboratory equipment, reactant addition order, working temperature, isolation of final product from the reaction mixture, yield and product quality. A semi-industrial installation for the production of calcium and sodium citrate will be projected on the basis of the results of this investigation. The importance of this investigation is the fact that these salts are not produced in our country and the entire quantity (about 20 t *per* year) is imported.

Ključne reči: Kalcijum-citrat tetrahidrat • Natrijum-citrat dihidrat • Polu-industrijsko postrojenje

Key words: Calcium citrate tetrahydrate • Sodium citrate dihydrate • Semi-industrial installation