

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110364

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

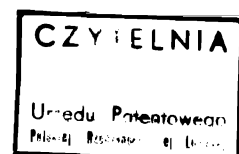
Zgłoszono: 16.10.78 (P. 210328)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.08.79

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981

Int. Cl.³ C07C 47/58



Twórcy wynalazku: Henryk Wawrzyniak, Jan Kulesza, Stefan Goszczyński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Kujawskie Zakłady Koncentratów Spożywczych,
Włocławek (Polska)

Sposób wytwarzania waniliny z ługów posiarczynowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania waniliny z lignosulfonianów zawartych w ługach posiarczynowych poprzez jej wyodrębnianie ze środowiska alkalicznego za pomocą wyższych alkoholi alifatycznych. W szczególności przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania waniliny surowej o wysokiej zawartości czystego składnika.

Wanilinę wytwarza się w znany sposób przez ogrzewanie ługów posiarczynowych z wodorotlenkiem sodowym w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem. Ogrzewanie zalkalizowanych ługów może przebiegać w obecności czynników utleniających jak tlen powietrza względnie tlenki metali (miedzi, chromu, niklu itp).

Ilość opisów patentowych dotyczących sposobów otrzymywania waniliny z lignosulfonianów jest znaczna. Według większości z nich ługi posiarczynowe poddaje się hydrolizie w autoklawach w temperaturze 110–200°C i pod ciśnieniem 3,5–14 atn w obecności nadmiaru wodorotlenku sodowego. Stopień alkalizacji ługów jest różny i odpowiada zawartości 80–240 g wodorotlenku sodowego w 1 dm³ mieszaniny reakcyjnej. W tych warunkach następuje częściowa depolimeryzacja kwasów lignosulfonowych połączona z ich desulfonacją. W wyniku powyższych procesów w otrzymanym hydrolizacie alkalicznym powstaje sól sodowa waniliny.

Istnieją dwie grupy metod wyodrębniania waniliny z hydrolizatu. Pierwsza z nich polega na zakwaszeniu hydrolizatu kwasem mineralnym i wydzieleniu waniliny z jej soli sodowej, która następnie jest ekstrahowana rozpuszczalnikami apolarnymi np. węglowodorami aromatycznymi, jak benzen lub toluen.

Według drugiej grupy metod wyodrębniania sól sodową waniliny ekstrahuje się bezpośrednio ze środowiska alkalicznego przy użyciu rozpuszczalników polarnych, np. wyższych alkoholi alifatycznych jak alkohol n-propylowy, alkohol izopropylowy względnie alkohol n-butyłowy.

Przykładem pierwszej grupy metod jest sposób Hibberta i Tomlinsona opisany w patencie USA 2.069.185 według którego zatężone ługi posiarczynowe alkalizuje się wodorotlenkiem sodu w ilości 120–240 g na 1 dm³ mieszaniny reakcyjnej i ogrzewa w temperaturze 100–165°C w ciągu 2,5 do 12 godzin. Hydrolizat alkaliczny

zobojętnia się dwutlenkiem węgla i poddaje ekstrakcji benzenem. Z ekstraktu benzenowego wyodrębnia się wanilinę w znany sposób.

Według opisu patentowego PRL 35.657 ługi posiarzynowe 32% miesza się z roztworem wodorotlenku sodowego w takim stosunku, aby otrzymana mieszanina reakcyjna wykazywała stężenie NaOH równe 100 g/dm^3 . Proces hydrolizy lignosulfonianów prowadzony jest w temperaturze 165°C pod ciśnieniem 5 atm w ciągu 1–2 godzin. Otrzymany hydrolizat zakwasza się w podwyższonej temperaturze do pH 4,0 i oddziela wytrącone częściowo zdesulfonowane kwasy lignosulfonowe tzw. ligniny powanilinowe. Fazę klarowną, zawierającą wolną wanilinę, poddaje się ekstrakcji toluenem.

Przykładem drugiej grupy metod jest sposób Sandborna, Salvesena i Howarda opisany w patencie USA 2.057.117, według którego ługi posiarzynowe poddaje się trójstopniowemu strącaniu mleczkiem wapniowym. Wytrącony zasadowy lignosulfonian wapnia traktuje się wodorotlenkiem sodu i ogrzewa w temperaturze 160°C w ciągu 1,5 godziny. Hydrolizat alkaliczny neutralizuje się do pH 10,5 a zawartą w nim sól sodową waniliny ekstrahuje alkoholem n-butylovym.

Ekstrakt butanolvzy zatęża się przez oddestylowanie rozpuszczalnika i miesza z wodnym roztworem wodorosiarczyny sodowego. Po odsączeniu acetowanilonu, kwasu wanilinowego i związków fenolowych, połączenie addycyjne waniliny z wodorosiarczynem sodu rozkłada się kwasem mineralnym, a otrzymaną wanilinę surową oczyszcza w znany sposób. Podobne rozwiązania proponują patenty USA 1.699.845, 1.856.558, 2.104.701, 2.399.607, 2.489.200, 2.721.221.

Według opisów patentowych RFN 875.360 i 1.036.245 traktujących o sposobach wyodrębniania waniliny, ze środowiska alkalicznego preferowanymi rozpuszczalnikami są alkohol izopropylowy i alkohol n-propylowy.

Znany sposób obróbki ekstraktów alkoholowych, np. opisana w patencie USA 2.104.701 obróbce ekstraktu butanolowego polega na zatężaniu tego ekstraktu przez oddestylowanie alkoholu n-butylovego i wprowadzeniu do pozostałego roztworu wodnego soli sodowej waniliny, gazowego dwutlenku siarki w ilości niezbędnej do utworzenia rozpuszczalnego związku wodorosiarczynowego waniliny. Część substancji towarzyszących o charakterze fenolowym i smolistym wydziela się w postaci osadu, który oddziela się w prosty sposób. Po rozkładzie związku wodorosiarczynowego kwasem mineralnym wydziela się wanilina surowa, którą oczyszcza się w znany sposób.

Badania własne prowadzone w zakresie ekstrakcji soli sodowej waniliny ze środowiska alkalicznego przy użyciu wyższych alkoholi alifatycznych doprowadziły do wniosku że opisaną wyżej metodą otrzymuje się wanilinę o stosunkowo niskiej zawartości czystego składnika, wahającej się w granicach 50–60%. Resztę stanowią substancje smoliste, które w czasie zakwaszenia zatężonego ekstraktu alkoholowego pozostają w roztworze wodno-alkoholowym. Produkt surowy o tak niskiej czystości przysparza wiele kłopotów w czasie jego dalszej obróbki, zwłaszcza w procesie destylacji próżniowej. Trudności te eliminuje proces prowadzony według wynalazku.

W sposobie według wynalazku roztwór wodno-alkoholowy pozostały po oddestylowaniu wyższych alkoholi alifatycznych, użytych w prowadzonej znanym sposobem ekstrakcji soli sodowej waniliny z hydrolizatu alkalicznego, zakwasza się do pH 4,0–6,8 najkorzystniej do pH 5,0 i poddaje ekstrakcji toluenem w temperaturze $65\text{--}75^\circ\text{C}$, a zwłaszcza 70°C .

Z ekstraktu toluenowego wanilinę reekstrahuje się za pomocą roztworu wodorosiarczyny sodowego, po czym następuje rozłożenie utworzonego związku wodorosiarczynowego kwasem mineralnym i oczyszczenie waniliny surowej znanymi metodami.

Dzięki zakwaszeniu wodnego roztworu do pH 4,0–6,8 a następnie wprowadzonej ekstrakcji toluenowej w miejsce traktowania roztworu gazowym dwutlenkiem siarki względnie roztworem wodorosiarczyny sodowego po uprzednim zakwaszeniu kwasem mineralnym, do fazy toluenowej przechodzi całkowita ilość waniliny oraz niewielka ilość związków towarzyszących. Większość zanieczyszczeń smolistych pozostaje w fazie wodnej i w ten sposób zostaje wyeliminowana.

Sposób stanowiący przedmiot wynalazku umożliwia otrzymywanie waniliny surowej o czystości 85–90%, nie następując żadnych trudności w procesie destylacji próżniowej.

P r z y k ł a d I. Ługi posiarzynowe o 25% zawartości suchej substancji ogólnej miesza się z roztworem wodorotlenku sodowego w takiej ilości, aby 1 m^3 otrzymanej mieszaniny reakcyjnej zawierał 85 kg NaOH. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 2,5 godzin w autoklawie o pojemności 8 m^3 w temperaturze 155°C pod ciśnieniem 7 atm przepuszczając przez nią z kompresora powietrze o natężeniu przepływu około $20 \text{ Nm}^3/\text{m}^3/\text{godzinę}$. Gęstość otrzymanego hydrolizatu alkalicznego wynosi $1,150 \text{ g/cm}^3$ zawartość suchej substancji ogólnej $279,3 \text{ g/dm}^3$, zaś stężenie waniliny $6,28 \text{ g/dm}^3$.

Z hydrolizatu tego pobiera się $2,01 \text{ dm}^3$, podgrzewa się do temperatury 50°C i wytrząsa z $2,0 \text{ dm}^3$ alkoholu n-propylowego 80%. Po rozdzieleniu faz czynność ekstrakcji powtarza się trzykrotnie, stosując

każdorazowo tę samą objętość ekstrahenta. Łącznie otrzymuje się 8,6 dm³ ekstraktu propanolowego, który zatęża się w temperaturze 60°C do objętości około 0,3 dm³ i zakwasza kwasem siarkowym do pH 4,5.

Roztwór wodno-alkoholowy pozostały po zatężeniu i zakwaszeniu ekstraktu propanolowego ogrzewa się do temperatury 70°C i wytrząsa z 0,4 dm³ toluenu. Po rozwarstwieniu emulsji i rozdzieleniu faz w temperaturze 70°C, fazę wodno-alkoholową traktuje się kolejną porcją 0,4 dm³ toluenu i dalej postępuje jak wyżej. W sumie roztwór wodny poddaje się 5-krotnej ekstrakcji toluenem i otrzymuje około 2 dm³ ekstraktu toluenowego. Ekstrakt ten wytrząsa się w temperaturze 20°C z trzema kolejnymi porcjami po 0,5 dm³ roztworu wodorosiarczyny sodowej o stężeniu 180 g/dm³. Roztwór wodny, zawierający związek addycyjny waniliny z NaHSO₃, zakwasza się kwasem siarkowym i ogrzewa w temperaturze około 95–98°C w celu usunięcia wywiązującego się dwutlenku siarki. Wydzieloną wanilinę surową ekstrahuje się benzenem w temperaturze 70°C, z ekstraktu odparowuje benzen, zaś otrzymaną wanilinę surową suszy w temperaturze 50°C. W wyniku procesu otrzymuje się 13,3 g waniliny surowej o zawartości czystego składnika 87,6%.

Przykład II. Z hydrolizatu alkalicznego użytego do próby opisaney w przykładzie 1, pobiera się 2 dm³, podgrzewa do temperatury 70°C i wytrząsa z 2 dm³ alkoholu n-butyłowego. Po rozdzieleniu faz czynność ekstrakcji powtarza się pięciokrotnie, stosując każdorazowo tę samą objętość ekstrahenta – 2 dm³. Łącznie otrzymuje się 12,5 dm³ ekstraktu butanolowego, który zatęża się w temperaturze 60°C do objętości około 0,3 dm³ i zakwasza kwasem siarkowym do pH 4,5. Roztwór wodno-alkoholowy, pozostały po zatężeniu i zakwaszeniu ekstraktu butanolowego, ogrzewa się do temperatury 70°C i wytrząsa z pięcioma kolejnymi porcjami po 0,4 dm³ toluenu. Dalszy tok postępowania identyczny jak w przykładzie 1. Otrzymuje się 12 g waniliny surowej o zawartości czystego składnika 89,7%.

Przykład III. Ługi posiarzynowe o 25% zawartości suchej substancji ogólnej miesza się z roztworem wodorotlenku sodowego i ogrzewa w ciągu 2,5 godziny w autoklawie w temperaturze 155°C pod ciśnieniem 7,0 atn, przepuszczając przezeń z kompresora powietrze. Otrzymuje się hydrolizat alkaliczny, wykazujący gęstość około 1,152 g/cm³ i stężenie waniliny 6,30 g/dm³. Do zbiornika o pojemności 600 dm³, zaopatrzonego w płaszcz grzejny i mieszadło śmigłowe wprowadza się 100 dm³ hydrolizatu oraz 100 dm³ alkoholu n-propylowego 80%.

Po podgrzaniu do temperatury 50° i wymieszaniu obu faz emulsją rozwarstwia się, odprowadzając fazę organiczną do oddzielnego zbiornika. Fazę wodną traktuje się drugą porcją 100 dm³ alkoholu n-propylowego 80% i postępuje dalej jak wyżej.

Połączone ekstrakty propanolowe zatęża się przez oddestylowanie roztworu wodno-alkoholowego pod normalnym ciśnieniem w temperaturze 87–88°C. Otrzymany po zatężeniu roztwór wodno-alkoholowy, zawierający sól sodową waniliny, zakwasza się kwasem siarkowym do pH 4,3 i poddaje sześciokrotnej ekstrakcji toluenem w temperaturze 65–70°C. Do każdorazowej ekstrakcji stosuje się porcje po 20 dm³ toluenu.

Połączone ekstrakty toluenowe miesza się energicznie w temperaturze 20°C z czterema kolejnymi porcjami po 1,5 dm³ roztworu wodorosiarczyny sodowej o stężeniu 180 g/dm³. Roztwór wodny, zawierający związek addycyjny waniliny z NaHSO₃, zakwasza się kwasem siarkowym i ogrzewa do temperatury 95–98°C, celem usunięcia wywiązującego się dwutlenku siarki.

Po odwodnieniu wydzielonej waniliny surowej na drodze ekstrakcji benzenem w temperaturze 70°C odparowuje się benzen, a otrzymaną wanilinę surową suszy w temperaturze 50°C. W wyniku procesu uzyskuje się 507,5 g waniliny surowej o zawartości czystego składnika 87,1%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania waniliny z lignosulfonianów przez ciśnieniowe ogrzewanie zagęszczonych ługów posiarzynowych w obecności wodorotlenku sodowego i katalizatorów, a następnie ekstrakcję soli sodowej waniliny rozpuszczalnikami polarnymi, np. wyższymi alkoholami alifatycznymi, zatężenie ekstraktu alkoholowego, jego zakwaszenie i wodorosiarczynowanie waniliny, z n a m i e n n y m, że zatężony ekstrakt alkoholowy zakwasza się kwasem mineralnym do pH 4,0–6,8, zwłaszcza do pH 5,0 i poddaje ekstrakcji toluenem w temperaturze 65–75°C, a zwłaszcza 70°C, po czym wyodrębnia wanilinę z ekstraktu toluenowego w znany sposób na drodze reekstrakcji za pomocą roztworu wodorosiarczyny sodu.