



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58307

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o 11

Zgłoszono: 28. III. 1967 (P 119 699)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 c 59/88

Opublikowano: 30. X. 1969

UKD

Twórca wynalazku: dr inż. Romuald Bogoczek

Właściciel patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego (Katedra
Chemii Organicznej), Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania kwasów aldonowych i/lub ich soli

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasów aldonowych i/lub ich soli, przez utlenienie aldoz zwłaszcza aldoheksos powietrzem z jednoczesnym wydzielaniem produktów reakcji.

Pod nazwą kwasów aldonowych rozumie się kwasy takie jak kwas glukonowy, galaktonowy, laktobionowy, a pod nazwą ich soli na przykład glukonian wapniowy lub sodowy, galaktonian sodowy, laktobionian wapniowy lub bromolaktobionian wapniowy.

Znany jest sposób otrzymywania kwasów aldonowych przez utlenianie aldoheksos powietrzem w obecności katalizatora platynowego. Jednakże ze względu na łatwość zatrutowania się tego katalizatora i wysoką jego cenę, sposób ten nie znalazł zastosowania przemysłowego.

Znane jest również utlenianie aldoheksos powietrzem bez katalizatora platynowego, lecz w wyniku reakcji następuje odbudowa aldoheksosy i produktem końcowym jest aldopentoz lub kwas aldopentonowy.

Stwierdzono, że kwasy aldoheksosonowe powstają w pierwszym stadium utlenienia aldoheksos powietrzem a następnie ulegają dekarboksylacji z wytworzeniem aldopentoz lub kwasów aldopentonowych.

Wynalazek umożliwia wyeliminowanie dekarboksylacji kwasów aldoheksosonowych przez usuwanie ich z fazy ciekłej in statu nascendi. Usuwanie to polega na wiązaniu produktu za

2

5 pomocą żywicy anionowymiennej w postaci wodorotlenowej lub węglanowej. W tym celu utlenianie aldoheksos powietrzem prowadzi się w obecności żywicy anionowymiennej albo roz-
twór wodny aldozy poddaje się w sposób ciągły parcjalnemu utlenianiu, roztwór reakcyjny z powstającym stopniowo kwasem aldonowym odprowadza do kolumny jonitowej, w której następuje wiązanie kwasu aldonowego, a wyciek z kolumny po wzbogaceniu świeżą aldozą zawraca się do stadium utleniania. Tak więc roztwór reakcyjny w tym przypadku znajduje się w ciągłym przepływie między reaktorem w którym prowadzi się utlenianie a kolumnami jonitowymi i od-
10 wrotnie.

15 Korzystne jest utrzymywanie w środowisku reakcyjnym stężenia tworzącego się kwasu aldonowego znacznie niższego od stężenia aldozy z uwagi na większą szybkość przebiegu reakcji utleniania w stadium początkowym.

20 Według wynalazku w pierwszym przypadku w reaktorze wieżowym umieszcza się wodny roztwór aldoheksosy lub dwucukru redukującego o stężeniu na przykład 10—30% oraz żywicę anionowymienną i ewentualnie ogrzewając do tempe-
25 ratury 20—70°C powoduje się barbotaż roztworu powietrzem, przy czym następuje utlenianie. Powstający kwas aldoheksosonowy wiąże się z obecną w mieszaninie reakcyjnej żywicą anionowymienną opuszczając fazę ciekłą. W miarę przebiegu
30

reakcji stężenie aldozy w roztworze maleje stopniowo, uzyskując w końcu wartość bliską zera. Wtedy wypuszcza się ciecz z reaktora a pozostałą żywicę z którą związany jest kwas glukonowy przemywa się około 0,5—1,5 normalnym roztworem kwasu mineralnego lub wodorotlenku metalu alkalicznego albo soli mineralnej uzyskując w wycieku roztwór kwasu glukonowego lub jego soli o stężeniu 10—30%.

W drugim przypadku hoksozę utlenia się parcjalnie to znaczy dopuszcza się do powstania kwasu aldonowego w środowisku reakcyjnym jedynie w nieznacznym stopniu w porównaniu z obecną w roztworze aldozą. Roztwór taki odprowadza się w sposób ciągły z reaktora do kolumn anionitowych, gdzie kwas aldonowy ulega zatrzymaniu, a roztwór glukozy przechodzi do odbieralników, a następnie do zbiorników przygotowawczych, w których uzupełnia się stężenie aldozy do poziomu początkowego, skąd poprzez zbiorniki dozujące, roztwór ten dopływa ciągle do reaktora.

W ten sposób przy stałej, bardzo niskiej zawartości kwasu aldonowego w reaktorze i wielokrotnie wyższej, choć również stałej koncentracji aldozy ilość kwasu aldonowego zwiększa się w kolumnie anionitowej, która po pewnym czasie ulega wysyceniu. Wtedy przepływający roztwór skierowuje się do innych kolumn, natomiast wysyczone złożo jonitowe eluuje się w znany sposób rozcieńczonymi roztworami kwasów mineralnych, wodorotlenków metali alkalicznych lub soli mineralnych, otrzymując w wycieku roztwór kwasu aldonowego, jego laktonu lub odpowiednich soli. Kolumna anionitowa po przemyciu roztworem wodorotlenku metalu alkalicznego jest ponownie przygotowana do przyjmowania roztworu poreakcyjnego.

Po odparowaniu tych roztworów można uzyskać bardzo czyste następujące produkty: kwasy aldonowe ich laktony lub sole kwasów aldonowych. Produkty te znajdują zastosowanie jako środki terapeutyczne, jako półprodukty przy wytwarzaniu mas plastycznych, oraz środków powierzchniowo czynnych.

Przykład I. Do reaktora wieżowego posiadającego w swej dolnej części urządzenie do wprowadzenia powietrza, wprowadzono 1000 ml 20% roztworu d-glikozy i 1200 ml żywicy anionowymiennej w postaci wodorotlenowej o nazwie Wofatit SBW. Następnie przez zawieszoną przeprowadzono strumień powietrza, który utleniając glikozę powodował równocześnie dobre wymieszanie się żywicy z roztworem. Powstający kwas glukonowy wiązał się in statu nascendi z żywicą anionitową opuszczając w ten sposób roztwór i nie ulegał dalszemu rozkładowi. Tymczasem stężenie glikozy w roztworze malało stopniowo do zera. Gdy to nastąpiło wypuszczano roztwór z reaktora a pozostałą w nim żywicę przemyto jednonormalnym roztworem węglanu sodowego, uzyskując w wycieku około 900 ml 20% roztworu glukonianu sodowego. Pozostała w reaktorze żywica anionitowa była przygotowana do następnej szarży produkcyjnej.

Przykład II. W reaktorze, w zbiorniku dozującym i przygotowawczym, jak również w kolumnach jonitowych i odbieralnikach umieszczono 5000 ml 15% roztworu d-glikozy, po czym rozpoczęto utlenianie przez ciągłe wprowadzanie powietrza od dna reaktora. W czasie prowadzenia barbotażu wzrastała kwasowość roztworu, gdy osiągnęła wartość około 1% kwasu glukonowego, uruchomiono obieg cieczy.

Roztwór z reaktora odpływał jednostajnie i ciągle do kolumn anionitowych, podczas gdy do reaktora dopływał jednocześnie roztwór d-glikozy o stężeniu 15%. Kwas glikonowy zatrzymywał się w kolumnach anionitowych z których wypływał roztwór d-glikozy o stężeniu około 14%. Roztwór ten dopływał do zbiorników przygotowawczych gdzie dodawano d-glikozę celem zwiększenia jego koncentracji do 15%. Roztwór ten spływał następnie ciągle poprzez zbiorniki dozujące do reaktora, w którym utrzymywano stężenie kwasu glukonowego na poziomie około 1%. Koncentrację taką utrzymywano przez odpowiednie skorelowanie przepływów strumieni powietrza, roztworu poreakcyjnego i roztworu świeżego.

Po pewnym czasie kolumna anionitowa została wysycona kwasem glukonowym i wyciek z niej wykazywał odczyn kwaśny. Wtedy roztwór poreakcyjny skierowano do kolumny świeżo zregenerowanej, natomiast z kolumny wysyczonej wydobyto kwas glukonowy przez eluację 0,6n kwasem solnym uzyskując w wycieku każdorazowo około 620 g kwasu glukonowego w postaci 10% roztworu na każde 800 g dodawanej d-glikozy do zbiornika przygotowawczego, przy czym w aparaturze znajdowało się nadal około 5000 ml 15% roztworu d-glikozy.

Uzyskany roztwór kwasu glukonowego zawierał pewną ilość laktonu, był jasny w kolorze i nadawał się do otrzymywania różnych czystych soli o właściwościach terapeutycznych.

Szczególnie dobre wyniki w operacjach elucji złoża jonitowego uzyskuje się, stosując znany sposób międzyoperacyjnej ewakuacji przestrzeni międzyziarnistej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasów aldonowych i/lub ich soli przez utlenianie powietrzem roztworów aldoz **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się bezpośrednio w obecności żywicy anionitowej w postaci wodorotlenowej lub węglanowej, albo roztwór aldozy poddaje się w sposób ciągły parcjalnemu utlenianiu odprowadzając roztwór reakcyjny z tworzącym się kwasem aldonowym do kolumny jonitowej i po wzbogaceniu wycieku z kolumny czystą aldozą doprowadza z powrotem do stadium utleniania, w którym utrzymuje się niższe stężenie tworzącego się kwasu aldonowego od stężenia aldozy, a związany z jonitem kwas aldonowy eluuje się ze złoża anionitowego w znany sposób roztworem kwasu mineralnego, wodorotlenku metalu alkalicznego lub soli mineralnej.