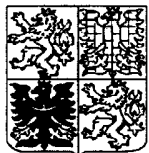


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

288 628

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1995 - 2310
(22) Přihlášeno: 08.03.1994
(30) Právo přednosti:
10.03.1993 DE 1993/4307388
(40) Zveřejněno: 17.01.1996
(Věstník č. 1/1996)
(47) Uděleno: 04.06.2001
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 15.08.2001
(Věstník č. 8/2001)
(86) PCT číslo: PCT/EP94/00695
(87) PCT číslo zveřejnění: WO 94/20448

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. ⁷:
C 07 C 51/235
C 07 C 51/215
C 07 C 59/105
//(B 01 D 61/42)

(73) Majitel patentu:
SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT
MANNHEIM/OCHSENFURT, Mannheim, DE;

(72) Původce vynálezu:
Kunz Markwart Dr., Braunschweig, DE;
Puke Hanjo Dr., Braunschweig, DE;
Recker Carla, Braunschweig, DE;
Scheiwe Linda, Braunschweig, DE;
Kowalczyk Jörg, Grünstadt, DE;

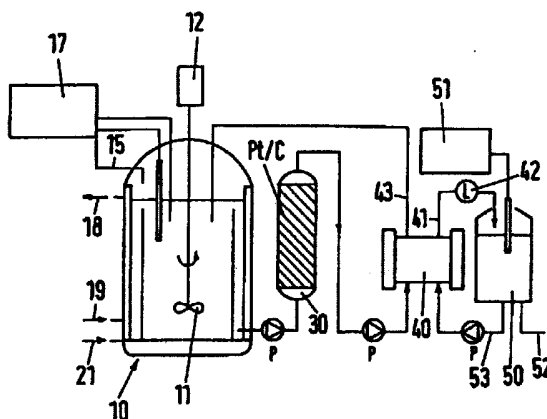
(74) Zástupce:
Hořejš Milan JUDr. Ing., Národní třída č. 32, Praha
1, 11000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob a zařízení pro výrobu
monokarboxylových kyselin z cukrů, derivátů
cukrů nebo primárních alkoholů**

(57) Anotace:

Je popsán způsob výroby monokarboxylových kyselin z cukrů, derivátů cukrů nebo primárních alkoholů, při němž se cukry, deriváty cukrů nebo primární alkoholy kontinuálně oxidují ve vodném roztoku o koncentracích mezi 0,1 % až 60 % hmotn. kyslíkem nebo plyny obsahujícími kyslík na katalyzátorech ze vzácných kovů nebo směsných kovů, přičemž takto vytvořený objemový proud produktů se vede do elektrodialýzního stupně a odstraňují se a získávají monokarboxylové kyseliny. Zařízení k provádění tohoto způsobu, které zahrnuje sériově propojený pohlcovací stupeň (10) sycení plyny, oxidační stupeň (30) a elektrodialýzní stupeň (40).



CZ 288628 B6

Způsob a zařízení pro výrobu monokarboxylových kyselin z cukrů, derivátů cukrů nebo primárních alkoholů

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu a zařízení pro výrobu monokarboxylových kyselin z cukrů, derivátů cukrů nebo primárních alkoholů.

10

Dosavadní stav techniky

Různými biochemickými postupy je možné selektivně oxidovat cukry. Tyto výrobní způsoby však mají značné nevýhody. Na prvním místě je množení mikroorganismů nebo výroby biokatalyzátorů, které jsou plny značných obtíží. Výrobní způsoby většinou zahrnují fermentaci (například během výroby glukonových kyselin), takže použití živných solí při fermentaci roztoku vede ke značným solným zatížením. Další nevýhodou je sterilní způsob provozu, který je často vyžadován u těchto postupů, takže jsou vyžadována značně nákladná zařízení.

20 Zvláštní důležitost je přikládána heterogenně katalyzované oxidaci vzácnými kovy osmé podskupiny na vhodných nosných materiálech. Oxidace glukózy na glukonovou kyselinu atmosférickým kyslíkem se může provádět chemicky tímto způsobem, například na Pt/C katalyzátorech. Nevýhodné je u tohoto způsobu však ostré snížení selektivity reakce a rychlá deaktivace katalyzátoru, viz „Ullmanns Enzyklopadie der Technischen Chemie“, 4. nově revidované vydání, svazek 24, str. 7 528, Verlag Chemie, 1983.

Podobné problémy se objevují při oxidaci sacharózy. Heyns a Paulsen již zkoumali tuto reakci na platinových katalyzátorech (K. Heyns, H. Paulsen, Adv. Carbohydr. Chem. 17, 169 (1962), K. Heyns, W. D. Soldat, P. Koll, Chem. Ber. 3 619 (1975)). Jako výsledné produkty získali směsi oxidovaných sloučenin, u nichž nemohla být uvedena žádná další data týkající se chemického složení a struktury vzhledem k obsažené komplexitě.

35 Při způsobu známém z EP 0 040 709 B1 pro výrobu diacetonketongulonové kyseliny se diacetonsorbóza parciálně oxiduje a separuje pomocí dialýzy. V tomto případě jde o diskontinuální způsob a vlivem zavádění chránících skupin má počáteční derivát jenom jednu oxidovatelnou skupinu.

40 Z DE 38 03 465 A1, DE 39 16 206 A1 a US-PS 4 985 553 jsou známy různé přetržité postupy, které vytvářejí kvantitativně nepřijatelná konverzní množství směsí produktů obsahujících nežádoucí nečistoty s výchozími sloučeninami. V některých případech se již navrhuje v citacích podrobit produkt izolaci drahými čisticími způsoby.

45 Způsob popsáný v EP 0 218 150 B1 pro katalytickou oxidaci sacharózy výslovně poukazuje na to, že tímto diskontinuálním způsobem se získají vícenásobně oxidované produkty ve značné míře.

Pokusy oxidovat selektivně sacharózu pouze na jedné primární OH skupině při použití konvenčních technologií nezaznamenaly dosud žádné úspěchy.

50 Navíc ke 3 možným monokarboxylovým kyselinám získatelným oxidací primárních OH skupin se často vyskytují také dikarboxylové a trikarboxylové kyseliny ve výsledné směsi. Dále se navíc vytvoří v případě popsáných variant početné štěpné produkty, které nejsou detailně specifikovány, což vede k významným ztrátám výtěžku a snižuje to značně selektivitu reakce pokud jde o tvorbu monokarboxylových kyselin. (Les A. Edey, George V. Meehan, Geoffrey N.

Richards, Platinum catalyst oxidation of sucrose, J. Carbohydrate Chemistry, 10 (1), 11–23 (1991)).

Totéž bylo také zjištěno v případě redukce sacharidů, jak například ukazují zkoušky na palatinóze (Disertace H. Puke, TU Braunschweig).

Evropský patentový spis číslo EP 0 040709 B1 (nebo EP 0 040709A1) se týká diskontinuálního oxidačního způsobu výroby monokarboxylových kyselin s elektrodialýzou. Mezi tímto způsobem a kontinuálním způsobem podle vynálezu je chemicky a technologicky dramatický rozdíl, přičemž ekonomická výhodnost způsobu podle vynálezu je výrazná. Při způsobu podle EP 0040709 B1 se před oxidací musejí zavádět chránicí skupiny. Podle předmětné přihlášky vynálezu se udržuje minimální koncentrace monokarboxylových kyselin v oxidačním stupni, čímž se brání produkci dioxidovaných produktů. Naproti tomu při způsobu podle EP 0 040709 B1 vzniká více než 30% hmotnostně dvakrát oxidovaných produktů. Kromě toho, neexistuje při způsobu podle EP 0 040709 B1 žádné spojení mezi oxidačním procesem na jedné straně a elektrodialýzou, a také teploty a koncentrace se výrazně liší od způsobu podle předmětné přihlášky vynálezu, přičemž podle předmětné přihlášky vynálezu je rozpětí koncentrace a teploty velké a v podstatě není pro způsob podle předmětné přihlášky vynálezu rozhodující.

Rovněž způsoby podle evropských patentových spisů číslo EP 0 206054 a EP 0 326673 se týkají přetržitého způsobu, tedy klasického způsobu prováděného po dávkách se všemi nedostatky, se kterými jsou diskontinuální způsoby spojeny. Kromě toho je při nich nutné komplexní zpracování produktu.

Z evropského patentového spisu číslo EP 0 206054 je kromě toho jasné, že se na odpovídající monokarboxylové kyseliny převádějí jediné sloučeniny s jen jednou hydroxylovou skupinou. Způsob podle předmětné přihlášky vynálezu naproti tomu umožňuje na odpovídající monokarboxylové kyseliny převádět i sloučeniny s několika hydroxylovými skupinami.

Cílem tohoto vynálezu je navrhnout oxidaci cukrů, derivátů cukrů a primárních alkoholů s lepší selektivitou pokud jde o monooxidované produkty.

Podstata vynálezu

Tohoto cíle se dosáhne tím, že cukry, deriváty cukrů nebo primární alkoholy se kontinuálně oxidují ve vodném roztoku a při koncentraci mezi 0,1 až 60 % hmotn. kyslíkem nebo plyny obsahujícími kyslík na katalyzátorech ze vzácných kovů nebo směsných kovů, přičemž objemový proud takto vytvořených produktů se vede do elektrodialýzního stupně a odstraňuje se a získává monokarboxylová kyselina.

Tento způsob je zvláště vhodný pro výrobu monooxidovaných cukrů nebo derivátů cukrů a primárních alkoholů. Účelný kontinuální reakční postup a současná separace oxidačních produktů pomocí elektrodialýzy vede ve skutečnosti prakticky výlučně k získání monokarboxylových sloučenin z cukrů a derivátů cukrů nebo z primárních alkoholů. Současně je možné dosáhnout vysokého časoprostorového výtěžku.

Specifické zavádění funkčních skupin do výchozích sacharidů a derivátů sacharidů má značný průmyslový význam z hlediska syntézy hydrofilních stavebních bloků pro úsek polymerů a povrchově aktivních látek na bázi cukrů. Vzhledem k jejich ekologicky výhodným vlastnostem mají tyto suroviny značné výhody ve srovnání se syntetickými produkty.

Bylo zjištěno, že zvláště efektivní je, když se látky zbývající po elektrodialýzním stupni a odstranění monokarboxylových kyseliny znovu vedou do oxidačního stupně. Kontinuální cyklus a zvláště účinné zpracování výchozích materiálů se získá touto cestou.

Je výhodné, když materiálový proud je před vstupem do vrstvy katalyzátoru obohacen vzduchem bez bublin, aby byl k dispozici dostatek kyslíku pro oxidační reakci.

5 Zde uvedený vynález popisuje kontinuální způsob, při němž mohou být cukry nebo deriváty převedeny selektivně na monokarboxylové deriváty kombinací dvou způsobových stupňů. První stupeň spočívá v kontinuálně prováděnou oxidaci na katalyzátorech ze vzácných kovů nebo směsných kovů. Směsné kovy jsou také vhodné, ale s ohledem na recyklovatelnost jsou katalyzátory na bázi vzácných kovů výhodnější.

10 Monokarboxylové kyseliny vytvořené během oxidace se také kontinuálně odstraňují z reakční směsi pomocí druhého způsobového stupně, kterým je elektrodialýzní stupeň.

15 Tato dosud nepopsaná kombinace kontinuálně prováděné oxidace s následným kontinuálním odstraňováním vytvořených oxidačních produktů je vhodná zejména pro výrobu monokarboxylových kyselin z cukrů a jejich derivátů. Získá se vyšší stupeň konverze než u dosud popsanych způsobů a selektivita, vztažená na tvorbu monokarboxylových kyselin, je překvapivě nad 95 %.

Kontinuálně prováděná oxidace se provádí za použití následujících procesů a aparátů.

20 a) reaktorový systém sestává z pohlčovacího stupně, v němž probíhá sycení plynem, a trubkového reaktoru, ve kterém je uloženo pevné lože katalyzátoru. Pohlcovací stupeň může být realizován zejména míchací nádobou (míchaným reaktorem). V míchaném reaktoru se uskutečňuje obohacení kyslíkem buď zaváděním vzduchu nebo alternativně plynných směsí
25 s vyššími parciálními tlaky kyslíku nebo čistého kyslíku ve formě jemně rozptýlených bublinek nebo bez tvorby bublin pomocí speciálních zaváděcích hadic pro plyn, pod tlakem nebo bez tlaku. Tento míchaný reaktor je připojen k trubkovému reaktoru uspořádanému paralelně (možné proudění nahoru i dolů), ve kterém se uskutečňuje vlastní oxidace v kontaktu s katalyzátorem,

30 b) oxidace se může také provádět na suspendovaném katalyzátoru (suspenzní postup) v míchací nádobě, kde se spojení s elektrodialýzní jednotkou uskutečňuje přes separační stupeň. V nejjednodušším případě mohou být pro to využity usazovací odstředivky nebo příčněproudé moduly. Technologické řešení tohoto problému je také možné za použití vhodných retenčních systémů jako jsou filtry se zpětně vyplachovací jednotkou, separátory a tak dále.

35 Jako katalyzátory jsou vhodné katalyzátory na bázi vzácných kovů nebo směsné kovové katalyzátory, které mohou být použity například jako extrudáty (C, oxidy), vlákna, tablety nebo prášek. Když se použijí katalyzátory na bázi vzácných kovů, pak by podíl kovu měl být v rozmezí 0,1 až 10 % hmotn. Zvláště dobré výsledky byly získány s Pt katalyzátory, které
40 vykazovaly obsah platiny jen 1 % hmotn. a byly v práškové formě, přičemž však jemné podíly byly odstraněny tříděním. Dílčí proud vycházející z trubkového reaktoru se pak vede do elektrodialýzní jednotky na diluátové straně, takže oxidované produkty migrují do koncentrátu aplikací elektrického napětí a pak se vypouštějí z reakčního systému. Aby se udržel rovnovážný stav kontinuálně provozovaného reakčního systému, množství, které se vypouští z koncentrátu, se
45 kompenzuje řízeným přídatkem výchozího roztoku do míchaného reaktoru.

Směsné kovové katalyzátory jsou například katalyzátory dodávané firmou Degussa AG a popsané v článku od K. Deller a B. Despeyrouxe v „Catalysis of organic reactions“ (1992).

50 Zvláště výhodné zařízení pro provádění způsobu podle tohoto vynálezu je vyznačeno tím, že zahrnuje sériově spojený pohlcovací stupeň pro sycení plynem, oxidační stupeň a elektrodialýzní stupeň.

55 Aby se dosáhlo zvláště přesného řízení množství látek zpracovatelných v jednotlivých případech, je zvláště výhodné, když je paralelně k elektrodialýznímu stupni uspořádáno odbočné vedení.

Toto přídatné paralelní vedení zajišťuje obtok paralelně k elektrodialýznímu stupni. Společně s odpovídajícími proudovými řídicími jednotkami nebo čerpadly je možné zajistit, aby látky vedené z katalyzátoru nebo z předchozího pohlcovacího stupně byly dávkovány do elektrodialýzního stupně jen v takovém rozsahu, aby zde mohly být zpracovány, přičemž nezpracovatelná množství se přímo vracejí do pohlcovacího stupně pomocí tohoto obtokového vedení. Tudíž v každém z uvedených stupňů se zpracovává přesně optimální množství látky.

Názvy tří možných monokarboxylových kyselin sacharózy jsou uváděny jen ve zkrácené formě v následujícím popisu. Úplné názvy společně s dvěma dalšími také zmiňovanými produkty jsou:

monokarboxylová kyselina C₆ sacharózy: 1-O-(β-D-fruktofuranuronyl)-α-D-glukopyranosid,

monokarboxylová kyselina C₁ sacharózy: 2-keto-2-O-(α-D-glukopyranosyl)-β-D-glukofuranonová kyselina,

monokarboxylová kyselina C₆, sacharózy: 1-O-(β-D-fruktofuranosyl)-α-D-glukopyranuronid,

C₁ oxidovaný GMF: 5-(α-D-glukopyranosyloxymethyl)-furan-2-karboxylová kyselina,

C₆-oxidovaný GMF: 5-(α-D-glukopyranuronyloxymethyl)furfural.

Přehled obrázků na výkresu

Zařízení pro provádění tohoto způsobu bude dále vysvětleno detailně na výkresech se zvlášť výhodnými parametry tohoto zařízení.

Obr. 1 znázorňuje výhodné provedení tohoto vynálezu,

obr. 2 je graf způsobu v prvním příkladu provedení,

obr. 3 je graf způsobu v druhém příkladu provedení,

obr. 4 je alternativní provedení vzhledem k obr. 1.

Schematické provedení na obr. 1 znázorňuje míchací nádobu nebo nádrž 10 s míchadlem 11 a motorem 12 pro míchadlo 11. Do nádoby 10 je zaveden výchozí materiál vedením 15, přičemž je také schematicky znázorněn regulátor pH 17, vztahová značka 18 je uvedena u výstupu k termostatu a 19 ke vstupu. Přídatný vzduch (N₂/O₂) je veden do nádoby 10 v místě 21.

Po smíchání v míchací nádobě se vstupní látka s regulovaným pH, například cukr, který je obohacen a promíchán s kyslíkem, dávkuje pomocí jednoho z čerpadel označených P do oxidačního stupně 30. Tento oxidační stupeň 30 obsahuje katalyzátor ze vzácného kovu nebo směsného kovu, v tomto případě Pt/C uložený katalyzátor. V oxidačním stupni 30 se uskutečňuje kontinuální oxidace výchozího materiálu. Tento materiál se pak vede pomocí dalšího čerpadla označeného P do elektrodialýzního stupně 40.

Tento stupeň, ED šachta nebo elektrodialýzní cela, je podobně znázorněn pouze schematicky. V něm se monokarboxylová kyselina odvádí kontinuálně ven v parciálně oxidované směsi, totiž cestou označenou 41, ve které je také uložena vodivostní buňka 42, navíc označená L.

Nemonooxidované cukry atd. jsou naopak vráceny cestou 43 znovu do nádrže 10 pro další zpracování přídatně se vstupní látkou 15, které odpovídají v každém případě chemicky.

Monokarboxylové kyseliny jsou po průchodu vodivostní buňkou 42 vedeny do nádrže 50 a tam koncentrovány. V nádrži 50 se stále uskutečňuje měření pH označené 51. Produkt se zde odebírá v místě 52 zatímco v 53 se nevypouštěný produkt vrací znovu do elektrodialýzního stupně pomocí čerpadla P.

Obr. 4 znázorňuje uspořádání odpovídající téměř všem jednotlivostem z obr. 1. Je zde navíc opatřeno vedení 60, obtokové vedení mezi výstupem z oxidačního stupně 30 a zpětným vedením 43 z elektrodialýzního stupně do nádrže 10.

Toto vedení 60 je čistě schematické. Může obsahovat další nádrže, měřicí stupně a zařízení, čerpadla a prvky pro řízení proudění.

Čerpadla P, která byla již zmíněna jsou také obsažena v provedení podle obr. 1 a jsou schopna samotná nebo s výše uvedenými prvky převádět z oxidačního stupně 30 do elektrodialýzního stupně 40 jen taková množství látky, která mohou být také tam optimálně zpracována. Nadbytečná množství mohou být také tam optimálně zpracována. Nadbytečná množství mohou být vrácena odbočným vedením 60 znovu do pohlcovacího stupně nebo do nádrže 10 spolu s nemonooxidovanými cukry z elektrodialýzního stupně 40 vedením 43.

Jako příklad zde bude diskutován jako neredukující disacharid sacharóza, která může být převedena selektivně na své monokarboxylové kyseliny v tomto zařízení, popsáným způsobem.

Ačkoli v molekule jsou schopny reagovat tři primární hydroxylové skupiny, oxidace se uskutečňuje jenom na jedné z těchto skupin v každém případě, takže se získají výlučně monooxidované deriváty sacharózy. Selektivita u těchto produktů je alespoň 95% a možná tvorba di- nebo trikarboxylové kyseliny nebyla při použití tohoto kontinuálního způsobu zjištěna.

Navíc k vysoké selektivitě může být zjištěn u této kontinuální metody provozu, ve srovnání s diskontinuálním způsobem, značný vzrůst reakční rychlosti. Výhody tohoto způsobu podle vynálezu pokud jde o reaktivitu jsou zdokumentovány pro glukózu a sacharózu, ve srovnání s diskontinuálním způsobem, na obr. 2 a 3.

Na obr. 2 a 3 je na ose x vynesena vždy čas v minutách a na ose y je vynesena konverze v procentech. Trojúhelníčky se vztahují vždy k diskontinuální zkoušce, na obr. 2 pro reakci glukózy, na obr. 3 pro reakci sacharózy. Kontinuální zkouška je znázorněna tečkovanými čarami, na obr. 2 pro reakci glukózy a na obr. 3 pro reakci sacharózy. Na obr. 3 je navíc uvedena kontinuální zkouška s čistým kyslíkem (O₂).

Dalšího vzrůstu reakční rychlosti pokud jde o tvorbu monokarboxylových kyselin může být dosaženo vzrůstem parciálního tlaku kyslíku v roztoku, například zavedením čistého kyslíku (místo vzduchu nebo směsí kyslík/dusík).

Další technickou výhodou takového provedení způsobu podle vynálezu je, že deaktivace katalyzátoru, která se obecně vyskytuje u diskontinuálního provozu (viz K. Heyns, H. Paulsen (viz výše), H. Puke, Dissertation TU Braunschweig), nebyla zjištěna. Dokonce při zavádění čistého kyslíku se překvapivě nevyskytuje žádná deaktivace katalyzátoru. Tato výhoda nebyla dosud popsána v odpovídající literatuře a jedná se z technologického hlediska o velmi významný pokrok při selektivní derivatizaci cukrů.

Tento způsob může být použit bez obtíží pro redukci cukrů jako je například palatinóza a glukóza.

Selektivita na příslušné monooxidační produkty může být řízena volbou vhodných katalyzátorů, a to buď použitím určitých nosičů nebo katalyzátorů ze směsných kovů, nebo volbou vhodné pH hodnoty.

5 V případě palatinózy je navíc možné za použití speciálních katalyzátorů ze vzácných kovů (například Pt/Al₂O₃ (1% Pt, Aldrich), ve kterých se Al₂O₃ použije jako nosič, dosáhnout maximální oxidace primární OH skupiny v poloze 6'. V tomto případě bylo zjištěno, že přes
10 možnost tvorby dikarboxylové kyseliny se získá výlučně monokarboxylová kyselina. Dále bylo zjištěno, že u tohoto způsobu může být selektivita ovlivněna volbou katalyzátoru tak, že oxidace překvapivě vede hlavně pouze k jednomu oxidačnímu produktu.

15 Testy s jinými katalyzátory také ukázaly, že nejen selektivita na monokyseliny, ale také selektivita na požadovaný produkt může být řízena tímto způsobem. Tento způsob je nejen vhodný pro oxidaci sacharidů, ale je také možný pro převedení alkoholických cukrů (například izomalt) na odpovídající monokyseliny.

Dále je možné oxidovat deriváty cukrů, jako je například glukopyranosylmethylfurfural, kde lze převést na odpovídající monokarboxylovou kyselinu na jedné straně polohu 6' a na druhé straně aldehydickou funkční skupinu.

20 U této vstupní látky se také nezískají žádné dvojnásobně oxidované produkty. Navzdory existenci snadněji oxidovatelné aldehydické skupiny, jsou podobně izolovány produkty, které nesou karboxylovou skupinu pouze v poloze C₆. Aldehydická skupina je u těchto sloučenin zachována.

25 Podobně mohou být tímto způsobem oxidovány alkyglykosidy nebo směsi, jako jsou například alkylpolyglykosidy.

30 Příklady ukazují, že zde popsaný způsob je vhodný pro oxidaci aldehydových nebo primárních hydroxylových skupin, aby se získaly monooxidované produkty. Použité vstupní látky, které pocházejí hlavně z oblasti cukrů, musí být rozpustné ve vodě nebo ve směsích vody a organických rozpouštědel (například směsi voda/izopropanol) a netěkavé za použitých zkušebních podmínek. Také v případě vstupních látek z „necukrové oblasti“ je tento způsob vhodný pro výrobu monooxidovaných produktů (například konverzi propanolu na kyselinu propionovou) za předpokladu, že jsou (alespoň částečně) rozpustné v popsaném prostředí.

35 Oxidace se uskutečňuje při teplotách mezi 0 °C až 80 °C, výhodně však mezi 20 °C až 60 °C. Koncentrace vstupních látek mohou kolísat mezi 0,1 % až 60 %, ale výhodné je udržovat koncentrace v rozmezí od 3 % do 20 %. Hodnoty pH mohou být nastaveny v rozmezí od 1 do 13 během oxidace přidávkem Na₂CO₃, NaHCO₃ nebo NaOH nebo jiných „alkalizačních prostředků“.

40 Pro izolaci monokarboxylových kyselin se mohou použít iontoměničové membrány při elektrodialýze. V tomto případě však mohou být získány volné kyseliny jen při nízkých hodnotách pH. Přes neutrální způsob provozu se však v tomto případě izolují většinou sodné soli monokarboxylových kyselin.

45 Když se ED (elektrodialýza) provádí s bipolárními membránami, může být neutralizační prostředek znovu získán a navíc mohou být získány volné monokarboxylové kyseliny odpovídajících vstupních látek. Ačkoli musí být kalkulovány vyšší investiční náklady pro bipolární membrány, ekonomický faktor musí být nicméně kontrolován případ od případu vzhledem ke zpracování v následujících operacích.

Srovnávací testy s nekontinuální metodou provozu (šarže) ukazují jasně výhody zde popsaného způsobu. U šaržových testů jsou reakční rychlosti významně nižší. Selektivita v případě

srovnávacích testů na monokarboxylové sloučeniny se ostře snižuje a vyskytují se vedlejší produkty ve významném měřítku, které nejsou detailně identifikovány.

5 V případě kontinuálního způsobu zpracování nebyla zjištěna žádná deaktivace katalyzátoru u tohoto popsaného způsobu, dokonce po době 2 měsíců. U šaržového způsobu zpracování se inaktivace katalyzátoru vyskytuje již po krátké době, jak bylo již popsáno v literatuře.

10 K provádění oxidace se používá cirkulační zařízení zobrazené na obr. 1. Pohlcování plynu se uskutečňuje v míchaném válcovém reaktoru (500 ml) s duplikátorovým pláštěm a fritovým dnem. Jako uklidňovací zóny se používá skleněné náplně, ze které se dílčí proud vede cirkulačním čerpadlem ložem katalyzátoru, které je umístěné ve skleněné koloně uzavřené dvěma fritami. Po průchodu pevným ložem se tento dílčí proud vede do elektrodialýzní jednotky a po separaci oxidačních produktů se pak znovu vrací do míchaného reaktoru. Produkt se vypouští z cirkulačního okruhu koncentrátu dialýzní jednotky a ekvivalentní množství vstupního roztoku se dávkuje do míchaného reaktoru pomocí hadicového čerpadla. Ztráty roztoku v cirkulačním okruhu koncentrátu se nahrazují destilovanou vodou.

20 Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Kontinuální oxidace palatinózy při 35 °C

25 Popsané cirkulační zařízení a okruh diluátu elektrodialýzní jednotky se naplní 20 g katalyzátoru platina na aktivovaném uhlí (5 % Pt/C, velikost částic 40 až 100 mikrometrů, Degussa) a 1 000 ml 0,1 molárního roztoku palatinózy. Pro koncentrační cyklus se použije destilovaná voda a k promývání elektrody se použije 1M síran sodný.

30 Teplota se udržuje při 35 °C pomocí cirkulačního termostatu, přívod plynu (N₂/O₂) může být nastaven tlakovými redukčními ventily a objemová rychlost plynu se měří rotametrem, který je přidružen, takže se udržuje rychlost sycení plynem 100 cm³ za minutu O₂ a 400 cm³ za minutu N₂. Hodnota pH se udržuje konstantní na 6,5 titrací získané kyseliny 1M NaHCO₃. Elektrodialýzní jednotka (Bel III, Berghof GmbH Labortechnik) je vybavena 6 AMV/CMX membránovými páry (účinná plocha membrán = 360 cm²) a je provozována při napětí 5 až 6 V. Po dosažení rovnovážného stavu se průběh reakce monitoruje pomocí vysokoučinné kapalinové chromatografie (HPLC). Produktové spektrum získaných látek se projevuje následujícím složením

40 6-O-(α-D-glukopyranuronyl)-D-fruktofuranóza (C₆-kyselina): 50 %

2-keto-5-O-(α-D-glukopyranosyl)-D-^oCarabinohexonová kyselina (C₁-kyselina): 42,5 %,

45 5-O-(α-D-glukopyranosyl)-D-arabonová kyselina (GPA kyselina): 3,5 %,

selektivita na monokarboxylové kyseliny: 96 %.

50 Látky byly schopné separace v preparativním měřítku a byly stanoveny pomocí NMR a hmotnostní spektrometrie.

Příklad 2

Oxidace palatinózy při 42,5 °C

5

Analogicky jako v příkladu 1 se oxida palatinóza při reakční teplotě 42,5 °C. Získaná směs produktů má v koncentrátu následující složení:

10	C ₆ -kyselina	50,0 %
	C ₁ -kyselina	42,5 %
	GPA kyselina	4,0 %
15	selektivita na monokyseliny	96,5 %

Přetržitý srovnávací test 1

Oxidace palatinózy

20

Provádění šaržové oxidace se uskutečňuje podobně v cirkulačním reaktorovém systému, ale bez elektrodiálýzy a dávkování vstupní látky.

25 36 g palatinózy se rozpustí v 1 000 ml destilované vody a oxida při 35 °C. Použije se katalyzátor platina/aktivní uhlí (5 % platiny, Degussa, 40 až 100 mikrometrů). Při konverzi palatinózy 80 % byl test ukončen po 4 dnech a neoxidované produkty byly odděleny pomocí chromatografie.

Získaný produkt má následující složení:

30

	C ₆ -kyselina	50,6 %
	C ₁ -kyselina	23,5 %
35	dikyselina	8,1 %

společně se značným podílem neidentifikovatelných produktů. Selektivita, pokud jde o tvorbu monokarboxylových kyselin, je v tomto případě 74,1 %.

40

Příklad 3

Oxidace glukózy

45

Oxidace glukózy se uskutečňuje v zařízení popsaném v příkladu 1 při hodnotě pH 6,5 (přípravek NaHCO₃) a při teplotě 35 °C. Kontinuálně získaný roztok produktu má následující složení:

	sodná sůl kyseliny glukonové	92 %
50	sodná sůl kyseliny glukuronové	7 %

Selektivita, vztažená na monokyseliny, je 99%.

Přetržitý srovnávací test 2

55

Zpracování glukózy při 35 °C a pH hodnotě 6,5 a za použití katalyzátoru platina/aktivní uhlí (5 % platiny, Degussa, 40 až 100 mikrometrů) vedlo po 3 dnech ke konverzi přibližně 80 %.

Hlavní oxidované produkty jsou:

5

sodná sůl kyseliny glukonové 60 %

sodná sůl kyseliny glukuronové 15 %

10

sodná sůl kyseliny glukarové 10 %

spolu s 15 % blíže neidentifikovaných produktů.

Selektivita vzhledem k monokyselinám je 75%.

15

Grafické znázornění na obr. 2 znázorňuje reakční křivky pro kontinuální a šaržovou oxidaci glukózy. Reaktivita kontinuálního způsobu provozu je významně vyšší a nebyla zjištěna deaktivace katalyzátoru.

20

Příklad 4

Oxidace glukózy při pH 3

25

Oxidace se uskutečňuje, jak je popsáno v příkladu 3, ale neuskutečnilo se žádné pevné nastavení pH přidavkem NaHCO₃. Po náběhové fázi se pH ustavilo na hodnotě 3 jako následek vytvořené kyseliny. Za těchto reakčních podmínek se tvoří z glukonové kyseliny delta-lakton kyseliny glukonové, který je však konvertovatelný znovu na kyselinu glukonovou zvýšením hodnoty pH.

30

Složení produktu:

kyselina glukonová 60 %

delta-lakton kyseliny glukonové 20 %

35

kyselina glukuronová 15 %.

Příklad 4a

40

Směsné kovové katalyzátory jsou katalyzátory vzácných kovů, které obsahují 2 nebo více katalytických aktivních kovů společně s promotory, jako je například bizmut. Problém s těmito katalyzátory v šaržovém testu spočívá v tom, že kromě delších reakčních dob nejsou tak selektivní. V tomto případě se však jedná o následné reakce s monokarboxylovými kyselinami, takže se získají značná množství vedlejších produktů.

45

Tato nevýhoda může být překonána použitím způsobu podle vynálezu. Vytvořený produkt se odstraňuje elektrodialýzou bezprostředně po vytvoření, a tudíž nepřichází dále do styku s katalyzátorem.

50

To bylo demonstrováno při praktickém srovnávacím testu s Pt/Pd/Bi směsným kovovým katalyzátorem (Degussa) při oxidaci glukózy na kyselinu glukonovou nebo kyselinu glukuronovou.

Oxidace se uskutečnila tak, jak je popsáno v příkladu 3 s ohlednutím na použití Pt/Pd/Bi smíšeného katalyzátoru.

Složení produktu:

5

sodná sůl kyseliny glukonové 94 %

sodná sůl kyseliny glukuronové 4 %.

10

Selektivita pokud jde o monokyseliny je 98%.

Příklad 5

15

Oxidace sacharózy

Sacharóza může být převedena na odpovídající monokarboxylové kyseliny postupem popsaným v příkladu 1.

20

Oxidace se uskutečňuje při hodnotě pH 6,5 a teplotě 35 °C, přičemž se jako produkt získá směs 3 monokarboxylových kyselin:

monokarboxylová kyselina C₆-sacharózy 46,5 %

25

monokarboxylová kyselina C₆-sacharózy 43,7 %

monokarboxylová kyselina C₁-sacharózy 4,9 %.

Selektivita je přes 95 %.

30

Šaržovitý srovnávací test 3

Oxidace sacharózy

35

Diskontinuální oxidace při 35 °C a při hodnotě pH 6,5 vedla po 6 dnech při konverzi 90 % k následujícím produktům:

karboxylová kyselina C₆-sacharózy 40,0 %

40

karboxylová kyselina C₆-sacharózy 31 %, z nichž asi 10 % byla dikyselina

karboxylová kyselina C₁-sacharózy 8,8 %.

Selektivita na monokarboxylové sloučeniny byla přibližně 70%.

45

Grafické provedení na obr. 3 znázorňuje výhody kontinuálního způsobu provozu ve vztahu k reakční rychlosti.

50

Příklad 6

Oxidace glukopyranosylmethylfurfuralu (GMF)

Kontinuální oxidace GMF se uskutečnila stejným postupem jako v příkladu 1.

55

Při teplotě 35 °C a hodnotě pH 7 se získalo:

	C ₆ -oxidovaný GMF	33 %
5	C ₁ -oxidovaný GMF	66 %

Selektivita monooxidovaných produktů je 99 %.

10 Příklad 7

Oxidace sacharózy se uskutečnila v zařízení popsaném v příkladu 1 při hodnotě pH 6,5 a při teplotě 35 °C.

15 Místo směsi kyslík–dusík se zaváděl čistý kyslík, čímž se tudíž zrychlila tvorba oxidovaných produktů (obr. 3).

Hlavní oxidované produkty jsou:

20	karboxylová kyselina C ₆ -sacharózy	43,0 %
	karboxylová kyselina C ₆ sacharózy	43,0 %
	karboxylová kyselina C ₁ sacharózy	9,5 %

25 Selektivita je nad 95 %.

V souhrnu se vynález týká způsobu a zařízení pro výrobu monooxidovaných produktů z cukrů, derivátů cukrů a primárních alkoholů. Výchozí materiály se vedou do kontinuálně provozovaného oxidačního stupně obsahující katalyzátor vzácného kovu nebo směsný kovový katalyzátor. Proud obsahující monokarboxylové kyseliny vytvořené na katalyzátorech se vede do elektrodialýzního stupně, přičemž monokarboxylové kyseliny se kontinuálně odstraňují a získávají.

35

PATENTOVÉ NÁROKY

40

1. Způsob výroby monokarboxylových kyselin z cukrů, derivátů cukrů nebo primárních alkoholů, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že cukry, deriváty cukrů nebo primární alkoholy se kontinuálně oxidují ve vodném roztoku o koncentracích v rozmezí 0,1 % až 60 % hmotn. kyslíkem nebo plyny obsahujícími kyslík na katalyzátorech ze vzácných kovů nebo směsných kovů, přičemž takto vytvořený objemový proud produktů se vede do elektrodialýzního stupně a oddělují se a získávají monokarboxylové kyseliny.

45

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že neoxidované výchozí látky se po odstranění monokarboxylových kyselin vedou znovu do oxidačního stupně.

50

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se proud materiálu před vstupem na lože katalyzátoru obohatí kyslíkem tak, že je prostý bublinek.

4. Způsob podle nároku 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že v oxidačním stupni proud nejdříve prochází reaktorem, ve kterém se uskutečňuje obohacování kyslíkem zaváděním

55

vzduchu, plyných směsí s vyššími parciálními tlaky kyslíku nebo čistým kyslíkem ve formě jemně rozptýlených bublinek nebo bez bublinek za tlaku nebo beztlakově a z reaktoru se dílčí proud čerpá paralelně uspořádaným trubkovým reaktorem obsahujícím katalyzátory.

- 5 5. Způsob podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že oxidační stupeň se provádí jako suspenzní postup, při němž jsou v míchací nádobě suspendovány katalyzátory.
- 10 6. Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že oxidační stupeň je od elektrodialýzního stupně oddělen separační jednotkou.
- 15 7. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako katalyzátory použijí vzácné kovy 8. vedlejší skupiny na nosičích.
- 20 8. Způsob podle nároku 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použijí zejména Pt katalyzátory na nosičích s obsahy platiny v rozmezí 0,1 % až 10 % hmotn., zejména Pt/C práškové katalyzátory s obsahy Pt v rozmezí 0,1 % až 10 % hmotn. s odstraněnými jemnými podíly.
- 25 9. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako výchozí látky použijí redukující sacharidy, jako je například palatinóza, glukóza, fruktóza, sorbóza a/nebo neredukující sacharidy jako je například sacharóza, trehalóza, a/nebo alkoholické cukry, jako je například palatinitol, sorbitol a/nebo alkylglykosidy a alkylpolyglykosidy, jako je například methylglykosid, oktylglykosid nebo podobné směsi a/nebo speciálně modifikované deriváty cukrů, jako je například hydroxymethylfurfural nebo glukopyranosylmethylfurfural a ty se monooxidují.
- 30 10. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako rozpouštědla pro výchozí látky použijí voda nebo směsi vody a sekundárních alkoholů, výhodně izopropanolu.
- 35 11. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že oxidace a elektrodialýza se uskutečňují v rozmezí pH od 1 do 13.
- 40 12. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že teplota pro oxidaci leží v rozmezí 0 °C až 80 °C, výhodně v rozmezí 20 °C až 60 °C.
- 45 13. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako výchozí látky použijí v koncentraci 3 % až 20 % hmotn.
- 50 14. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pro nastavení hodnoty pH se použijí uhličitán sodný, hydrogenuhličitán sodný, hydroxid sodný nebo jiné alkalizační prostředky.
- 55 15. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že použitím Pt/Al₂O₃ katalyzátoru na nosiči se selektivně oxidují pouze polohy 6 na neredukujících glykopyranosylových jednotkách.
16. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se z proudu materiálu přicházejícího z oxidačního stupně před zavedením do elektrodialýzního stupně odvětví dílčí proud.
17. Zařízení k provádění způsobu podle kteréhokoli z nároků 1 až 16, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje sériově propojený pohlcovací stupeň (10) sycení plyny, oxidační stupeň (30) a elektrodialýzní stupeň (40).

18. Zařízení podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že je navíc opatřeno vedením (41) do nádrže (50) a zpětným vedením (43) do pohlcovacího stupně (10).

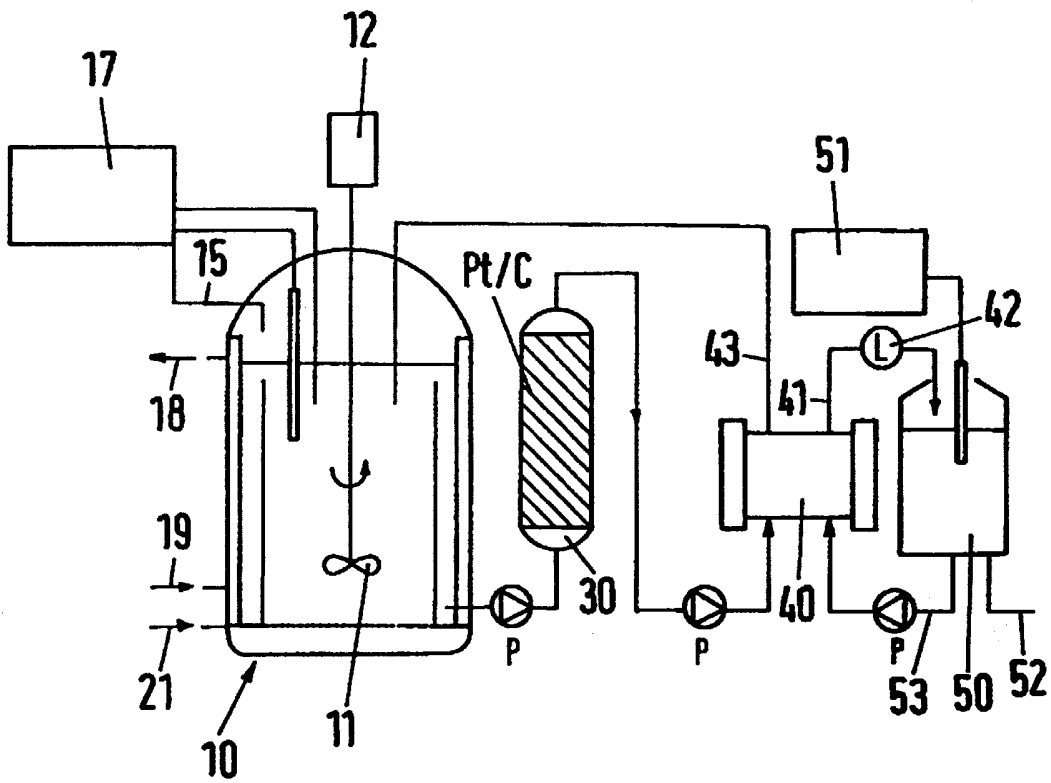
5 19. Zařízení podle nároku 17 nebo 18, **vyznačující se tím**, že pohlcovací stupeň (10) je míchací nádoba.

20. Zařízení podle kteréhokoli z nároků 17 až 19, **vyznačující se tím**, že v elektro dialýzním stupni (40) jsou použity iontoměničové nebo bipolární membrány.

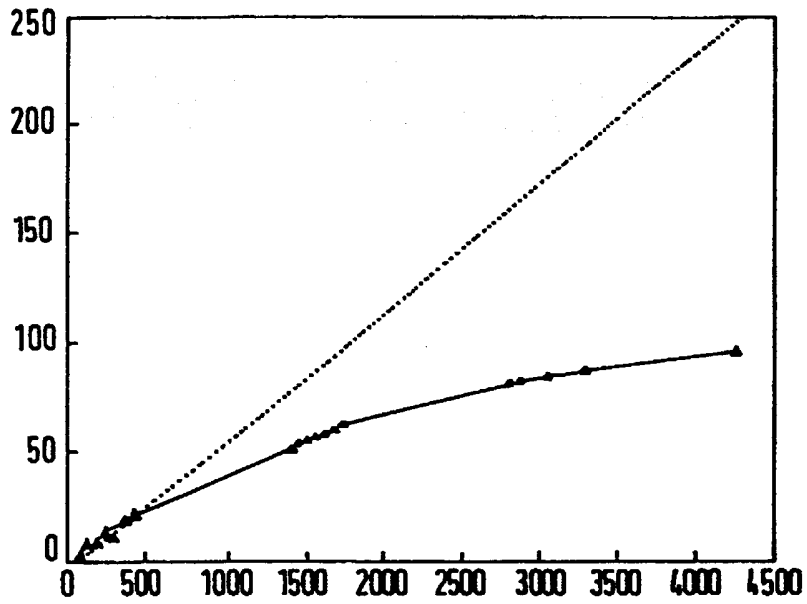
10 21. Zařízení podle kteréhokoli z nároků 17 až 20, **vyznačující se tím**, že paralelně k elektro dialýznímu stupni (40) je zapojeno boční vedení (60).

15

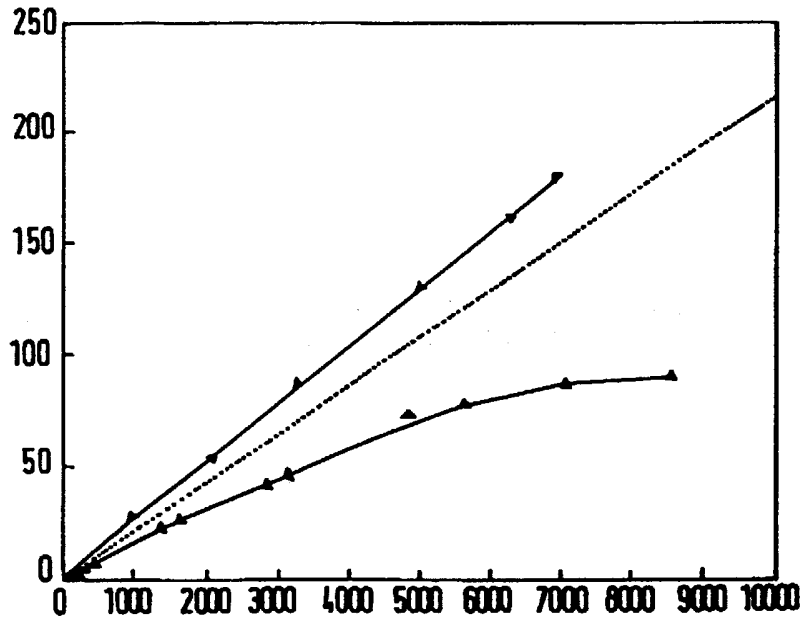
3 výkresy



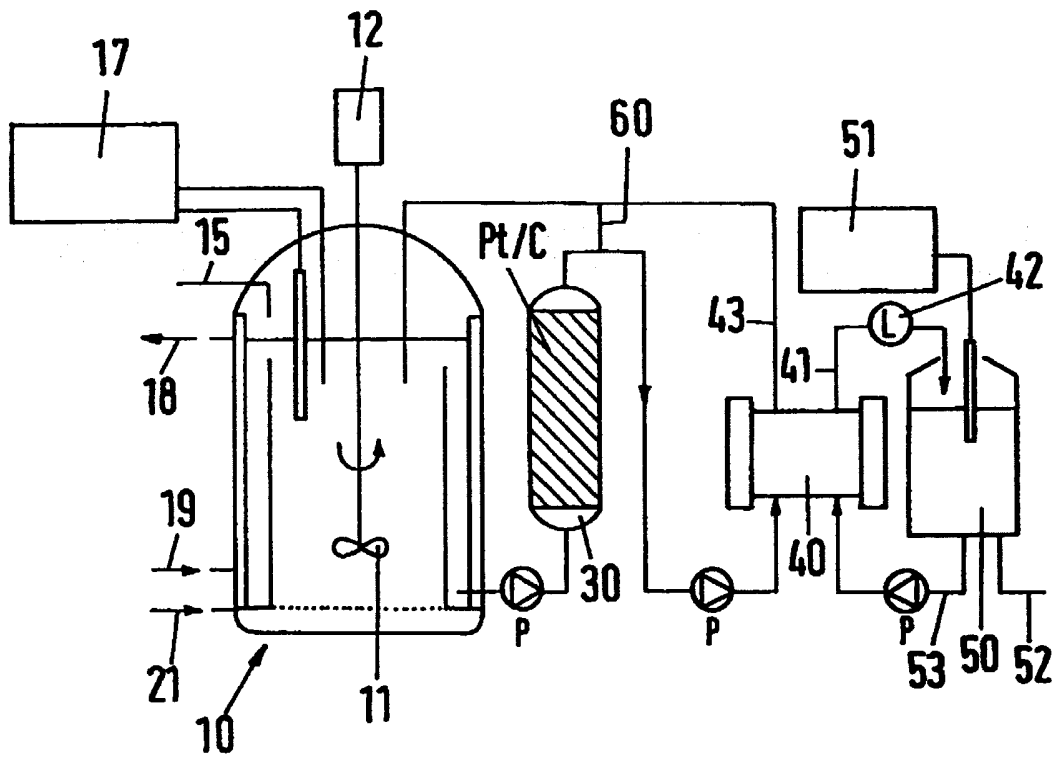
OBR. 1



OBR. 2



OBR. 3



OBR. 4

Konec dokumentu