

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

70454

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 89i, 9/00

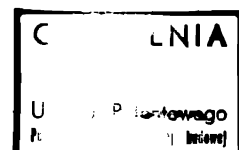
Zgłoszono: 16.01.1970 (P. 138 202)

Pierwszeństwo: _____

MKP C13k 9/00

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.05.1974.



Twórcy wynalazku: Jan Zbigniew Mioduszeński, Mieczysława Helena Mioduszeńska,
Andrzej Januariusz Kornacki

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Przemysłu Farmaceutycznego,
Warszawa (Polska)

Sposób przerobu roztworów odpadkowych z produkcji dekstranu wysokocząsteczkowego, zwłaszcza w celu wyodrębnienia D-fruktozy

Przedmiotem wynalazku jest sposób utylizacji roztworów odpadkowych po wytrąceniu dekstranu wysokocząsteczkowego z brzezki fermentacyjnej i oddestylowaniu alkoholu.

Wielocukier dekstran, stosowany w lecznictwie i w przemyśle, produkowany jest na drodze biosyntezy. Powstaje on z sacharozy pod wpływem enzymów wytwarzanych przez niepatogenne bakterie z gatunku *Leuconostoc mesenteroides* i *Leuconostoc dextransicum*, przy czym produktem ubocznym, występującym w ilości teoretycznie równoważnej ilości utworzonego dekstranu, jest D-fruktoza. Prócz tych produktów podstawowych w brzezce fermentacyjnej w momencie zakończenia biosyntezy znajdują się jeszcze pewne ilości soli nieorganicznych użytych do pożywki, związki białkowe pochodzenia bakteryjnego, resztki nieprzereagowanej sacharozy, niewielkie ilości kwasów mlekowego i octowego, oraz związków cukrowych takich, jak mannitol i oligosacharydy takie, jak izomaltoza, izomaltotrioza oraz dekstran niskocząsteczkowy zbliżony do tych oligosacharydów, a różniący się jedynie wyższym ciężarem cząsteczkowym 800–10 000. Surowy dekstran wysokocząsteczkowy wydziela się przez wytrącenie z brzezki alkoholem etylowym lub metylowym. Wodno-alkoholowy roztwór pozostały po oddzieleniu wytrąconego dekstranu poddawany jest destylacji dla odzyskania alkoholu. Wyczerpany roztwór wodny stanowi produkt odpadkowy dotąd nie wykorzystywany.

Ten odpadkowy roztwór wodny zawiera 10–18% substancji stałych rozpuszczalnych w wodzie i nieco zawiesin, głównie typu białkowego. Około 80% substancji rozpuszczalnych zawartych w roztworze stanowi D-fruktoza. D-Fruktoza krystaliczna o czystości spożywczej lub farmakopealnej jest stosowana w lecznictwie, a jej cena jest około dwa razy wyższa od ceny glukozy. Dlatego też odzyskanie D-fruktozy jest celowe, pod warunkiem, że proces stosowany w tym celu będzie ekonomiczny oraz dający produkt o odpowiedniej czystości.

Wiadomo z literatury, że dla uzyskania D-fruktozy w postaci krystalicznej krytycznym warunkiem jest usunięcie substancji utrudniających krystalizację, do których należą np. dwucukry. Tym bardziej obecność dekstranu, który bywa nawet stosowany jako koloid ochronny dla zapobiegania krystalizacji (np. leków w ampułkach), jest czynnikiem w wysokim stopniu utrudniającym izolację D-fruktozy. W obszernej literaturze specjalistycznej i patentowej na temat produkcji dekstranu ~~brak jest~~ danych o sposobach utylizacji odpadów zawierających D-fruktozę.

Znane metody wyodrębniania D-fuktozy z prostszych mieszanin, takich jak cukier inwertowany, są opublikowane, nie dają one jednak zadowalających wyników zastosowaniu do omawianych odpadów. Znane metody polegają na naprzemiennej krystalizacji glukozy i fuktozy, na wydzielaniu D-fuktozy w postaci połączenia z wodorotlenkiem wapniowym i następnym rozkładzie tego połączenia lub na rozdziale chromatograficznym w kolumnach z aktywnymi nośnikami. Warunkiem stosowalności tych metod jest na ogół konieczność przeprowadzenia na wstępie hydrolizy dla rozłożenia oligosacharydów do monocukrów. Metody znane, w odniesieniu do roztworów odpadkowych po wytrąceniu dekstranu wysokocząsteczkowego, są zbyt drogie, a jednocześnie zastosowanie ich powodowałoby rozkład zawartego w odpadach dekstranu niskocząsteczkowego, który jest poszukiwanym produktem rynkowym.

Sposób według wynalazku pozwala na równoczesne odzyskanie zawartej w roztworze D-fuktozy i dekstranu niskocząsteczkowego. Polega on na wykorzystaniu różnic w rozpuszczalności poszczególnych składników w niższych alkoholach w zależności od stężeń substancji rozpuszczonych i zawartości wody. Okazało się przy tym, że w warunkach procesu według wynalazku nawet przy niezupełnym usunięciu śladów innych związków cukrowych można uzyskać szybką krystalizację D-fuktozy, którą otrzymuje się w stanie czystości farmakopealnej bezpośrednio z pierwszej krystalizacji, lub po jednej rekrytalizacji. Samo postępowanie nie wymaga jednocześnie skomplikowanej aparatury.

Według wynalazku roztwór odpadkowy po oddestylowaniu alkoholu poddaje się najpierw filtracji lub odwirowaniu dla usunięcia zawiesin i zanieczyszczeń mechanicznych. Następnie usuwa się z roztworu związki o charakterze jonowym przez demineralizację przy użyciu żywic jonowymiennych, przy czym korzystne jest stosowanie silnie kwasowych kationitów i silnie zasadowych anionitów. Po demineralizacji roztwór traktuje się węglem aktywnym, oddziela go, roztwór zagęszcza się przy zmniejszonym ciśnieniu i w temperaturze niższej niż 100°C, a korzystnie w temperaturze 45–55°C, na syrop o zawartości wody 6–18%. Korzystne jest przeprowadzenie zagęszczenia w cienkowarstwowej wyparce obrotowej i przy krótkim czasie kontaktu roztworu z powierzchnią ogrzewaną. Otrzymany syrop ekstrahuje się następnie przy intensywnym mieszaniu gorącym alkoholem etylowym, w temperaturze wrzenia alkoholu lub w pobliżu tej temperatury. Stężenie użytego etanolu uzależnione jest od resztkowej zawartości wody w syropie i musi być tak dobrane, ażeby zawartość wody w mieszaninie nie przekroczyła 10%, a korzystnie, ażeby wynosiła 2–5% wagowo. W czasie ogrzewania i mieszania, przy odpowiednio dobranych stosunkach ilościowych, wynoszących 2,6–3,8 części wagowych etanolu na 1 część wagową suchej substancji zawartej w syropie, praktycznie cała ilość D-fuktozy oraz niewielkie ilości innych cukrów zostają rozpuszczone, natomiast wytrąca się całkowicie dekstran, absorbując część sacharozy i oligosacharydów. Po 1–1,5 godzinnej ekstrakcji roztwór dekantuje się z nad nierozpuszczonej pozostałości przy temperaturze 70–75°C, po czym roztwór może być poddany bezpośrednio dalszemu przerobowi.

Korzystnie jednak jest pozostawić zdekantowany roztwór do powolnego ostygnięcia w zabezpieczonym od wilgoci naczyniu, na czas około 15–18 godzin. Po tym okresie wydzieli się na dnie naczynia warstwa bardzo drobnokrystalicznego osadu (masy), zawierającego 15–40% zawartej w ekstrakcie alkoholowym D-fuktozy oraz resztki zanieczyszczeń. Ilość osadu zależy od zawartości wody w ekstrakcie oraz od ilości użytego do ekstrakcji etanolu. Przy niższej zawartości wody ilość osadu jest większa. Postępowanie dla dalszego przerobu osadu podane będzie w dalszej części opisu.

Postępowanie dla przerobu roztworu jest identyczne dla przypadków, gdy roztwór po ekstrakcji przerabiany jest bezpośrednio oraz gdy jest on pozostawiony dla wydzielania wspomnianego wyżej osadu. W tym drugim przypadku fuktoza pozostała w roztworze po oddzieleniu osadu jest lepiej oczyszczona. Z roztworu tego oddestylowuje się część etanolu przed poddaniem go krystalizacji. Korzystne jest zagęszczenie roztworu przez destylację oraz do objętości poniżej 1/3 objętości wyjściowej, następnie zaś dodanie bezwodnego lub prawie bezwodnego metanolu w stosunku objętościowym 1:3 do 1:1, tj. do zawartości fuktozy w mieszaninie w granicach od 30–65%. Roztwór w mieszaninie alkoholi etylowego i metylowego oziębia się powoli do temperatury 10–14°C, wprowadza się 1–2% czystej krystalicznej D-fuktozy dla zapoczątkowania krystalizacji i prowadzi się krystalizację w ciągu 48 godzin w temperaturze 10–14°C przy stałym powolnym mieszaniu. Kryształy odwirowuje się lub odsacza pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa się niewielką ilością mieszaniny etanolu i metanolu, korzystnie w stosunku objętościowym 3:2, oziębia do temperatury 10–14°C i suszy, korzystnie przy zmniejszonym ciśnieniu, początkowo w temperaturze pokojowej, następnie zaś w temperaturze +60°C. Otrzymany produkt, w przypadku zachowania korzystnych przedziałów parametrów, ma skręcalność właściwą $[\alpha]_D^{20} = -91^\circ (\pm 1^\circ)$ i jest zupełnie bezbarwny. Przesącz oraz przemywki-alkoholowe zagęszcza się ponownie (korzystnie przy zmniejszonym ciśnieniu), koryguje się stosunek etanolu do metanolu oraz krystalizuje w sposób wyżej opisany. Czas krystalizacji drugiego rzutu nie jest na ogół dłuższy niż pierwszego i uzyskuje się produkt o zbliżonej czystości.

Dla uzyskania prawidłowego i łatwego przebiegu krystalizacji ważne jest, ażeby roztwór D-fruktozy zawierał poniżej 1,5% wody, korzystnie zaś, by wartość ta była jak najmniejsza. O ile syrop wyjściowy został zagęszczony do stężenia powyżej 85%, a do ekstrakcji zastosowano etanol odwodniony, to warunki te są spełnione, gdyż w czasie zagęszczania ekstraktu alkoholowego oddestylowuje mieszanina azeotropowa etanolu i wody i roztwór ulega odwodnieniu w wymaganym stopniu. Można także (co jest mniej korzystne) do ekstrakcji zastosować etanol 96%, a roztwór odwodnić w trakcie zagęszczania ekstraktu przez wprowadzenie benzenu i usuwanie wody przez destylację azeotropową. Wtedy w czasie destylacji wydzieli się przejściowo odrębna faza ciekła, stanowiąca stężony roztwór cukrów (co może być wykorzystane dla ich wydzielenia). Faza ta zanika pod koniec destylacji, gdy benzen oddestylowany jest całkowicie.

W przypadku pozostawienia ekstraktu etanolowego D-fruktozy w ciągu 15–18 godzin dla wydzielenia osadu, osad ten zawiera D-fruktozę nieco bardziej zanieczyszczoną, lecz zdolną do krystalizacji. Osad ten odsącza się i rozpuszcza na gorąco w równej ilości wagowej odwodnionego etanolu, oddestylowuje się połowę ilości wprowadzonego etanolu i dodaje się metanol w objętości równej objętości destylatu. Po powolnym ochłodzeniu do temperatury 12–14°C roztwór zaszczebia się krystaliczną D-fruktozą w ilości 2% i prowadzi się krystalizację w taki sam sposób, jak dla zagęszczonego ekstraktu. Produkt krystaliczny po wysuszeniu wykazuje skręcalność właściwą – 90° ($\pm 1^\circ$). Dla doprowadzenia go do czystości farmakopealnej wystarcza ponowne przekrystalizowanie z bezwodnego etanolu, metanolu, mieszaniny tych alkoholi lub też z metyloglikolu. Także pierwotna krystalizacja D-fruktozy z ekstraktu lub z osadu wydzielonego z ekstraktu, może być przeprowadzona według wynalazku przez dodanie metyloglikolu i oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem alkoholu i wody. Uzyskany w ten sposób bezwodny roztwór w metyloglikolu doprowadza się do krystalizacji w sposób analogiczny do opisanego uprzednio.

W opisanym sposobie odzyskuje się łatwo około 70% D-fruktozy zawartej w roztworach odpadkowych po wytrąceniu wysokocząsteczkowego dekstranu surowego. Odzyskanie pozostałych 30% na drodze dalszych krystalizacji byłoby nieekonomiczne. D-fruktoza, zawarta w ługach pokrystalicznych łącznie z innymi cukrami, może być po oddestylowaniu rozpuszczalników doprowadzona do formy syropu, nadającego się dla celów spożywczych lub pastewnych. Może być także przeprowadzona w stężony roztwór wodny i w tej formie poddana hydrolizie dla rozłożenia oligosacharydów i wydzielana dalej w sposób znany według metod stosowanych dla rozdzielenia produktów inwersji sacharozy, od których roztwór taki różni się korzystnie wyższą wyjściową zawartością D-fruktozy.

Dekstran niskocząsteczkowy wydzielony sposobem według wynalazku po ekstrakcji etanolem posiada ciężar cząsteczkowy w zakresie 2,5–4,5 tysięcy, a więc w zakresie produktu stosowanego dla otrzymywania połączeń kompleksowych z żelazem i innych produktów farmaceutycznych. Może on być wydzielony w stanie czystym przez rozpuszczenie w wodzie destylowanej na roztwór około 20%-wy, wytrącenie etanolem lub metanolem dla usunięcia okładowanych cukrów, ponowne rozpuszczenie w wodzie i przeprowadzenie w suchą substancję przez wysuszenie rozpyłowe z roztworu lub wytrącenie nadmiarem etanolu, odwodnienie etanolem i wysuszenie pod zmniejszonym ciśnieniem.

P r z y k ł a d I. 2000 ml roztworu odpadkowego po wytrąceniu wysokocząsteczkowego dekstranu surowego i oddestylowaniu alkoholu, zawierającego 17% substancji rozpuszczalnych, przesączono przez wkład azbestowo-celulozowy i demineralizowano przepuszczając kolejno przez osadzone na filtrach 150 ml zawiesiny silnie kwaśnego kationitu i 150 ml silnie zasadowego anionitu. Następnie operację tę powtórzono używając tych samych ilości świeżych jonitów. Roztwór po demineralizacji miał wartość pH=6,3 i przewodnictwo elektrolityczne 2×10^{-5} ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Jednocześnie uległ on częściowemu odbarwieniu, zmieniając barwę z ciemno herbacianej na ciemno-żółtą. Do roztworu dodano 4,5 g węgla aktywnego, ogrzano przy mieszaniu do temperatury 50°C, mieszano w tej temperaturze przez 10 minut, następnie ochłodzono do temperatury 20°C i przesączono przez układ klarujący azbestowo-celulozowy o gęstości K-5, na którym osadzono uprzednio 0,5 g węgla aktywnego. Uzyskany przesącz był bezbarwny. Odbarwiony roztwór zagęszczano w wyparce próżniowej rotacyjnej przy użyciu pompki wodnej (około 32 mm Hg) i temperaturze łaźni ogrzewającej 45–51°C. Zagęszczenie prowadzono do uzyskania stężenia syropu według refraktometru 88,6%. Syrop o temperaturze około 50°C przeniesiono do szklanego reaktora o pojemności 2 litrów, zaopatrzonego w szczelną pokrywę doszlifowaną, mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną, a następnie zadano 1 300 ml alkoholu etylowego handlowego „odwodnionego”, podgrzanego uprzednio do temperatury 60°C. Mieszano przy ogrzewaniu na łaźni wodnej, utrzymując ciecz w reaktorku w stanie lekkiego wrzenia w ciągu 60 minut. Następnie zatrzymano mieszadło, usunięto łaźnię ogrzewającą i przy temperaturze 72°C zlewarowano ciecz z nad osadzonej na dnie i ściankach reaktora warstwy osadu dekstranu. Płyn pozostawiono przez 16 godzin w zamkniętym szczelnie naczyniu szklanym przy temperaturze 21°C.

Osad zanieczyszczzonego dekstranu niskocząsteczkowego pozostały w reaktorze po zdekantowaniu ekstraktu alkoholowego rozpuszczono w 110 ml wody przy ogrzewaniu na łaźni wodnej. Uzyskano roztwór o stężeniu 13,6% i kącie skręcania $+15,55^\circ$. Dekstran oczyszczono przez wytrącenie z roztworu dodaniem 200 ml etanolu odwodnionego, rozpuszczenie osadu w 90 ml destylowanej wody i ponowne wytrącenie za pomocą wkroplenia do 750 ml intensywnie mieszanego odwodnionego etanolu. Drobnokłaczkowaty osad odsączono i wysuszone pod zmniejszonym ciśnieniem nad bezwodnym chlorkiem wapniowym. Otrzymano 13,5 g dekstranu o lepkości wewnętrznej 0,0496.

Alkoholowy ekstrakt D-fruktozy przy powolnym stygnięciu zmętniał, a w czasie stania przez 16 godzin uległ sklarowaniu przy jednoczesnym odsączeniu się na dnie naczynia warstwy zbitego, bardzo drobnokrystalicznego osadu o objętości około 150 ml. Ciecz z nad osadu zdekantowano i oddestylowano przy normalnym ciśnieniu 950 ml etanolu. Do pozostałego roztworu (około 300 ml) dodano przy temperaturze 62°C 200 ml odwodnionego 99,8% metanolu, mieszaninę ogrzano do kompletnego sklarowania, następnie powoli ochłodzono do temperatury 20°C , przeniesiono do naczynia szklanego umieszczonego w urządzeniu umożliwiającym mieszanie przez rotację całego naczynia, zaszczipiono, wprowadzając 1,5 g krystalicznej D-fruktozy i po szczelnym zamknięciu naczynia mieszano przy powolnych obrotach naczynia w ciągu 48 godzin, przy jednoczesnym chłodzeniu wodą z zewnątrz do temperatury $+11^\circ\text{C}$. Po 48 godzinach masę kryształów odsączono na śączku szklanym o gęstości G—4 przez odessanie, przemyto 140 ml ochłodzonej do temperatury 10°C mieszaniny etanolu i metanolu w stosunku objętościowym 1 : 1, odessano i umieszczono w suszarce próżniowej nad bezwodnym chlorkiem wapniowym. Po 16 godzinach suszenia w temperaturze pokojowej usunięto chlorek wapniowy i suszono masę w ciągu 8 godzin przy temperaturze 60°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 104 gramy drobnokrystalicznego produktu, posiadającego skręcalność właściwą $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$. Przez zagęszczenie i krystalizację ługów macierzystych, połączonych z przemysłkami, uzyskano dalsze 13,4 g produktu o identycznych własnościach.

Osad wydzielony w czasie 16-godzinnego przechowywania ekstraktu alkoholowego rozpuszczono przez dodanie 75 ml odwodnionego etanolu i 150 ml odwodnionego metanolu i ogrzano do wrzenia. Klarowny roztwór powoli ochłodzono, zaszczipiono dodając 1 g krystalicznej D-fruktozy i krystalizowano w sposób podany uprzednio przy opisie krystalizacji zagęszczonego ekstraktu alkoholowego. Otrzymano 70,5 g drobnokrystalicznej D-fruktozy o skręcalności właściwej -90° . W sumie (po odjęciu ilości wprowadzonej fruktozy dla zapoczątkowania krystalizacji) uzyskano 185,4 g D-fruktozy co odpowiada około 66% D-fruktozy zawartej w wyjściowym roztworze odpadkowym.

Przykład II. 1200 ml roztworu odpadkowego, zawierającego 17% substancji rozpuszczalnych, przesączono przez bibułę filtracyjną i demineralizowano w sposób opisany w przykładzie I, używając w sumie do dwukrotnego przepuszczenia po 180 ml kationitu i anionitu. Roztwór po demineralizacji o wartości $\text{pH}=6,2$ i przewodnictwie elektrolitycznym $1,8 \times 10^{-5}$ ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) zadano 3 g węgla aktywnego, miesza w ciągu 10 minut przy temperaturze 50° , ochłodzono do temperatury 18°C i przesączono przez bibułę filtracyjną, na której osadzono uprzednio 0,5 g węgla aktywnego. Bezbarwny roztwór zagęszczono w wyparce próżniowej rotacyjnej przy temperaturze 48°C i zmniejszonym ciśnieniu pompki wodnej. Zagęszczenie zakończono po osiągnięciu stężenia syropu 84% według refraktometru. Syrop przeniesiono do szklanego reaktora i mieszano w ciągu 60 minut z 900 ml 96% alkoholu etylowego w temperaturze 78°C (przy lekkim wrzeniu roztworu). Po tym czasie przerwano mieszanie i ogrzewanie i roztwór zdekantowano z nad osadu przy temperaturze 70°C . Zdekantowaną ciecz pozostawiono w ciągu 18 godzin w temperaturze pokojowej. W tym czasie ciecz uległa sklarowaniu i wydzieliła się warstwa osadu o objętości około 40 ml. Roztwór zdekantowano i przeniesiono do kolby destylacyjnej. Oddestylowano przy normalnym ciśnieniu 500 ml etanolu, wprowadzono do kolby destylacyjnej 400 ml benzenu i kontynuowano destylację. Główna część destylatu (450 ml) przechodziła przy temperaturze par $64,6^\circ$ (azeotrop potrójny benzen, etanol, woda). Następnie temperatura par wzrastała stopniowo do 78°C . Po ustaleniu się tej temperatury zakończono destylację. Pozostałość w kolbie destylacyjnej uległa zestaleniu się po 3 godzinach. Po dodaniu 50 ml odwodnionego etanolu i 80 ml odwodnionego metanolu i ogrzaniu do wrzenia uzyskano klarowny roztwór, który przeniesiono do obrotowego zestawu do krystalizacji, ochłodzono stopniowo do temperatury $+14^\circ\text{C}$, zaszczipiono, wprowadzając 1,5 g krystalicznej D-fruktozy i krystalizowano jak w przykładzie I, w ciągu 48 godzin przy temperaturze $11 \pm 12^\circ\text{C}$. Wykrystalizowany produkt odsączono, przemyto i wysuszone, jak w przykładzie I. Otrzymano 92 g krystalicznej D-fruktozy. Wytrącony w trakcie ekstrakcji dekstran niskocząsteczkowy oczyszczono i wydzielono w sposób podany w przykładzie I, uzyskując 8,7 g produktu o lepkości wewnętrznej 0,056. Przerób osadu wydzielonego z ekstraktu dał 10,2 g D-fruktozy.

Przykład III. 2000 ml roztworu odpadkowego, zawierającego 17% substancji rozpuszczonych, oczyszczono wstępnie i demineralizowano, postępując jak w przykładzie I, po czym zagęszczono na syrop o stężeniu 86%. Następnie ekstrahowano jak poprzednio używając 1300 ml 96% etanolu. Po godzinie ekstrakcji w tempera-

turze 78°C przerwano mieszanie i ogrzewanie i zdekantowano po 5 minutach ciecz o temperaturze 72°C. Bezpośrednio po dekantacji ciecz przeniesiono do kolby destylacyjnej i oddestylowano 1000 ml etanolu przy nieznacznie zmniejszonym ciśnieniu. Do pozostałości w kolbie destylacyjnej wprowadzono 250 ml czystego metyloglikolu i kontynuowano destylację przy zmniejszonym ciśnieniu około 25 mm Hg. Po zagęszczeniu cieczy w kolbie destylacyjnej do objętości 350 ml destylację zakończono, roztwór przeniesiono do obrotowej kolby krystalizacyjnej, oziębiono powoli do temperatury 12°C, zaszczerpiono wprowadzając 2 gramy krystalicznej D-fruktozy i krystalizowano w ciągu 48 godzin przy temperaturze 11–12°C. Wydzielony bardzo drobnokrystaliczny osad odsączono przy ssaniu, przemyto dwukrotnie po 40 ml oziębionego metyloglikolu i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem 10 mm Hg w ciągu 12 godzin przy temperaturze pokojowej i w ciągu 8 godzin przy temperaturze 60°C. Otrzymano 135 g D-fruktozy o skręcalności właściwej -90° . Po zagęszczeniu ługu macierzystego i przemywku pod zmniejszonym ciśnieniem do objętości 80 ml i powtórnej krystalizacji w czasie 48 godzin uzyskano dalsze 24 g produktu o skręcalności właściwej -89° . W sumie po odjęciu ilości użytych do szczepienia, uzyskano 156 g D-fruktozy wymagającej rekrystalizacji.

Połączono produkty rozpuszczono w 150 ml bezwodnego metanolu przy ogrzewaniu do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Roztwór przeniesiono do kolby krystalizacyjnej, ochłodzono powoli do temperatury 12°C, zaszczerpiono, dodając 1,5 g D-fruktozy krystalicznej i mieszano przez rotowanie naczynia w czasie 48 godzin przy temperaturze 11–12°C. Po odsączeniu, przemyciu 50 ml zimnego odwodnionego metanolu i wysuszeniu w warunkach analogicznych z opisanymi uprzednio, uzyskano 115,2 g D-fruktozy krystalicznej o skręcalności właściwej $-91,3^\circ$.

W sposób identyczny z opisanym w poprzednich przykładach otrzymano 13,3 g dekstranu o lepkości wewnętrznej 0,0556.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przerobu roztworów odpadkowych z produkcji dekstranu wysokocząsteczkowego zwłaszcza w celu wyodrębnienia D-fruktozy, znamienny tym, że roztwory odpadkowe po oddestylowaniu alkoholu i składowaniu przez sączenie lub wirowanie poddaje się demineralizacji przy użyciu żywic jonowymiennych, odbarwia się za pomocą węgla aktywnego, zagęszcza w temperaturze poniżej 100°C, korzystnie w temperaturze 45–55°C przy zmniejszonym ciśnieniu do zawartości wody w granicach 6–18%, zagęszczony syrop zadaje się gorącym alkoholem etylowym i ogrzewa się przy mieszaniu w temperaturze od 50°C do temperatury wrzenia mieszaniny, uzyskany ekstrakt alkoholowy, zawierający D-fruktozę, oddziela się od wytrąconego dekstranu niskocząsteczkowego, który oczyszcza się dalej i suszy znanymi metodami, odwadnia się ekstrakt przez oddestylowanie z niego części użytego alkoholu, ewentualnie po dodaniu benzenu, po czym zagęszczony ekstrakt o zawartości wody nie większej niż 1,5% oziębia się, po ewentualnym dodaniu bezwodnego lub prawie bezwodnego metanolu zaszczerpia się D-fruktozę i miesza korzystnie w temperaturze 10°–15°C oraz oddziela kryształy D-fruktozy w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako alkohol etylowy stosuje się alkohol etylowy o stężeniu 95% do 100%, przy czym stosunek wagowy wynosi 2,6–3,8 części alkoholu na 1 część wagową syropu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ekstrakt zagęszcza się do uzyskania roztworu o zawartości mniejszej niż 1,5% wody oraz o zawartości fruktozy od 40% do 70%.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że dodaje się taką ilość metanolu, ażeby stężenie D-fruktozy w roztworze mieszaniny etanolu i metanolu wynosiło od 30% do 65%.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że gorący ekstrakt etanolowy fruktozy po oddzieleniu dekstranu niskocząsteczkowego pozostawia się do powolnego ostygnięcia dla wytrącenia się części D-fruktozy bardziej zanieczyszczonej i doprowadza się osobno do krystalizacji oddzielony od tego wytrąconego osadu czysty roztwór D-fruktozy przez zatężenie, ewentualne dodanie metanolu, ochłodzenie i zaszczerpienie, a osobno wydziela się D-fruktozę z wytrąconego osadu przez rozpuszczenie tego osadu w alkoholu etylowym, metylowym lub mieszaninie tych alkoholi, zatężenie, ochłodzenie i zapoczątkowanie krystalizacji przez zaszczerpienie.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że do gorącego ekstraktu etanolowego D-fruktozy po oddzieleniu dekstranu niskocząsteczkowego dodaje się metyloglikolu, oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem etanol i wodę, a uzyskany bezwodny roztwór D-fruktozy w metyloglikolu ochładza się, zapoczątkowuje krystalizację przez zaszczerpienie kryształami D-fruktozy, miesza i oddziela się wykryształowaną D-fruktozę.