



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

88288

C (45) Patentti julkaisu
Patent publicat. 08 01 1985

(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 07C 59/105, 51/31, 51/235

(21) Patentihakemus - Patentansökning	870412
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	30.01.87
(24) Alkuperäisyys - Löpdag	30.01.87
(41) Tulnut julkiseksi - Blivit offentlig	31.07.87
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.01.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
30.01.86 FR 8601306 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Roquette Freres, 62136 Lestrem, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Fuertes, Patrick, 207, rue de Paris, 59000 Lille, France, (FR)
2. Fleche, Guy, 49, rue Charlet "Le Start", 59660 Merville, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Forssén & Salomaa Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä aldoosien hapettamiseksi sekä mainitussa menetelmässä käytetyt katalyytit
Förfarande för oxidering av aldoser samt katalyter för användning i nämnda förfarande**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 142725

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu menetelmään aldoosien ja erityisesti glukosin hapettamiseksi vastaviksi aldonihapoiksi, jossa menetelmässä hapettaminen toteutetaan alkalisessa väliaineessa happea sisältävän kaasun avulla katalyytin läsnäollessa, joka katalyytti saadaan lisämällä tehokas määrä vähintään yhtä ryhmään IV, V ja VI kuuluvaa metallia tai edistintä katalyyttiin, joka muodostuu inerttiin kantajaan sidotusta palladiumista.

Uppfinningen avser ett förfarande för oxidering av aldoser och speciellt glukos till motsvarande aldonsyror, vid vilket förfarande oxidationen genomförs i alkaliskt medium med hjälp av en gas som innehåller syre i närvaro av en katalysator, som fås genom tillsättning av en effektiv mängd av minst en av metallarna ur grupperna IV, V och VI eller promotor, till en katalyt, som består av palladium som är bundet vid en inert bärare.

Menetelmä aldoosien hapettamiseksi sekä
mainitussa menetelmässä käytetyt katalyytit
Förfarande för oxidering av aldoser samt
katalyter för användning i nämnda förfarande

5

Keksinnön kohteena on menetelmä aldoosien ja erityisesti glukoosin hapettamiseksi vastaaviksi aldonihapoiksi.

10

Keksinnön kohteena on myös menetelmässä käytetyn katalyytin käyttö.

Oheinen keksintö kohdistuu olennaisesti menetelmään aldoosien hapettamiseksi aldonihapoiksi.

15

Keksinnön kohteena on erityisesti mainitun menetelmän soveltaminen glukonihapon valmistamiseksi glukoosia hapettamalla.

Vaikka glukonihappoa valmistetaankin nykyään teollisesti fermentoimalla, niin alalla on kuitenkin jo ehdotettu sen valmistamista kemiallisesti, elektrolyyttisesti tai katalyyttisesti hapettamalla jalometalleja sisältävien katalyyttien läsnäollessa, erityisesti fermentointimenetelmissä esiintyvien haittojen välttämiseksi, joita haittoja ovat erityisesti näiden menetelmien toteuttamiseen välttämättömien laitteistojen monimutkaisuus, mikrobiologisesta saastumisesta johtuvat vaaratekijät, sekä pitkät reaktioajat.

Täten, K. Heyns kuvasi vuonna 1947 (Annaalit 558, sivut 187-192) monosakkaridien, erityisesti glukoosin hapettamisen käyttäen katalyyttiä, joka on saatu kerrostamalla platinaa hiilen pinnalle; sekä vuonna 1955 julkaistussa US-patentissa no. 766 288 esitetään natriumglukonaatin valmistaminen käyttäen katalyyttiä, joka on saatu kerrostamalla palladiumia hiilen pinnalle.

Pääasiallinen este näiden katalyyttisten hapetusmenetelmien kehittymiselle on se tosiseikka, että platinaan tai palladiumiin perustuvien katalyyttien selektiivisyys on huono. Näiden katalyyttien haittana on itse asiassa aldehydiryhmiin ja alkoholifunktioiden samanaikainen ha-

5 pettuminen, mikä erityisesti glukoosia hapetettaessa johtaa epätoivot-
tujen tuotteiden, kuten glutaarihapon, esiintymiseen. Hallitsemattomaan
ylihapettumiseen johtavat reaktiot ovat sitäkin merkittävämpiä, koska
glukoosin konversio on suuri, joten glukonihapon saannoksi on vaikea
5 saada enemmän kuin 92-94 %.

10 Tämän lisäksi palladiumiin tai platinaan perustuvien katalyyttien avul-
la, huolimatta väliaineen, jossa niitä käytetään, alkalisesta luontees-
ta, hapetusreaktion nopeutta tai kinetiikkaa ei saada niin suureksi,
10 että se riittäisi estämään glukoosin isomeroitumisen fruktoosiksi, ja
tämän seurauksena fruktoosin hapettumisen 2-keto-glukonihapoksi.

15 Näiden hapetusreaktioiden selektiivisyyden ja nopeuden parantamiseksi
alalla on ehdotettu (japanilainen patentti JP 59-205 343) käytettävien
15 katalyyttien valmistamista siten, että hienojakoista hiiltä oleva kan-
taja kyllästetään ensin lyijysuolalla, minkä jälkeen toteutetaan palla-
diumin kerrostaminen, jolloin näissä katalyyteissä lyijy voidaan myös
korvata seleenillä (japanilainen patentti JP 60-92240) tai myös vismu-
tilla (EP-patentti 142 725).

20

Hapetusreaktion selektiivisyyttä saadaan parannetuksi näiden katalyyt-
tien avulla jossain määrin; ne eivät kuitenkaan mahdollista aldonihap-
pojen, joiden puhtaus pysyy vakiona, taloudellista tuotantoa, koska ne
eivät ole riittävän stabiileja kestääkseen kierrättämistä, mikä on
25 olennainen kriteeri näiden katalyyttisten hapetusmenetelmien taloudel-
liselle soveltamiselle, mainitun epästabiilisuuden aiheuttaessa lisäksi
täten saatujen tuotteiden puhtauden nopean laskun.

30 Näin ollen, oheisen keksinnön pääasiallisena tavoitteena on päästä
eroon näistä haitoista, sekä saada aikaan menetelmä aldonihappojen,
erityisesti glukonihapon, valmistamiseksi, joka menetelmä tyydyttää
paremmin käytännössä esiintyvät erilaiset vaatimukset verrattuna nyky-
ään käytettävissä oleviin menetelmiin.

35 Keksinnön puitteissa todettiin yllättäen ja odottamattomasti, että
aldonihappojen, erityisesti glukonihapon, joiden puhtaus pysyy vakiona,

taloudellinen tuottaminen saatiin kannattavaksi, kun käytetyssä menetelmässä läsnäoleva katalyytti valmistetaan lisäämällä riittävä määrä vähintään yhtä metallia, tai edistintä, jaksollisen järjestelmän ryhmistä IV,V ja VI inerttiin kantajaan kiinnitetystä palladiumista muodostuvaan katalyyttiin.

Täten, keksinnön mukainen menetelmä aldonihappojen, ja erityisesti glukonihapon, valmistamiseksi on tunnettu siitä, että hapettaminen toteutetaan alkalisessa väliaineessa happea sisältävän kaasun avulla katalyytin läsnäollessa, joka katalyytti on saatu lisäämällä tehokas määrä vähintään yhtä metallia jaksollisen järjestelmän ryhmistä IV,V ja VI tai edistintä inerttiin kantajaan sidotusta palladiumista koostuvaan katalyyttiin, jota käytetään sellaisenaan hapettamisessa, jolloin katalyyttiin lisätty metalli tai edistin on vismutti Bi, lyijy Pb, antimon Sb tai tina Sn.

Tämän aldonihappojen valmistamiseksi soveltuvan menetelmän lisäksi keksinnön muita tavoitteita ovat edellä mainitut katalyytit käytettynä mainitussa menetelmässä.

20

EP-hakemusjulkaisussa 142 725 on kuvattu glukoosin hapettaminen glukonihapoksi alkalisessa väliaineessa happea sisältävän kaasun avulla hiileen sidotun palladium- ja vismuttikatalyyttin läsnäollessa. Tässä EP-hakemuksessa katalyysaattori pestään ja kuivataan ennen käyttöä kuivatuselimillä, jotka nostavat lämpötilan ainakin 100°C, kuten selviää sivulta 8, riviltä 14. Meidän keksintömme mukaisessa menetelmässä katalyysaattoria, jota myös saadaan käsittelemällä palladium/hiilikatalyysaattoria vismutilla, käytetään sellaisenaan.

30 Keksinnön mukainen menetelmä, jossa katalyysaattoria käytetään sellaisenaan, eroaa EP-hakemusjulkaisun 142 725 mukaisesta menetelmästä, jossa katalyysaattoria käytetään kuivatuksen jälkeen. Tämän hakemuksen menetelmä, jossa katalyysaattoria käytetään "sellaisenaan", on paljon tehokkaampi ja stabiilimpi kuin EP-hakemusjulkaisun katalyysaattori, joka on saatu kerrostamalla promoottori hiileen ennen palladiumin kerrostamista.

35

Muita aldooseja kuin glukoosi, joita voidaan hapettaa keksinnön mukaisella menetelmällä ovat erytroosin, treoosin, riboosin, arabinoosin, ksyloosin, lyksoosin, alloosin, altroosin, guloosin, mannoosin, idoosin, galaktoosin ja taloosin muodostamaan ryhmään kuuluvat aldoosit.

5

Nämä aldoosit esiintyvät kiteytyneinä tai kiteytymättöminä puhtaina yhdisteinä, tai teknisinä tai teollisina liuoksina, joiden puhtaus on toisin sanoen pienempi.

- 10 Esimerkiksi glukoosin tapauksessa tiedetään, että sitä saadaan edullisesti liuoksinaan entsyymaattiseen ja/tai hapon avulla toteutettuun hydrolyysiin perustuvilla menetelmillä. Näiden liuosten, joita kutsutaan yhteisesti tärkkelyksen hydrolysaateiksi, tunnusomaisena piirteenä on niiden pelkistävä kyky eli dekstroosiekvivalentti (DE).

15

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa kaikilla sellaisilla hydrolysaateilla, joiden DE on suurempi kuin 90, mielellään suurempi kuin 95.

- 20 Hapetusreaktiosta saatavat aldonihapot ovat polyhydroksyloituneita karboksyyllisiä monohappoja, joissa aldoosien aldehydiryhmä on hapettunut karboksyyliiradikaaliksi.

- 25 Edistimenä käytetään mielellään vismuttia, lyijyä, antimonia, tinaa tai seleeniä; mieluiten käytetään erityisesti vismuttia ja lyijyä. Niitä käytetään mielellään suoloinaan, jotta niiden liuottaminen vettä sisältävään, yleensä happamaan väliaineeseen saataisiin helpommaksi.

- 30 Edistimen sisällyttäminen inerttiin kantajaan sidotusta palladiumista muodostuvaan katalyyttiin voidaan toteuttaa kyllästämällä.

Tätä tarkoitusta varten edistimen liuos sekoitetaan kantajaan sidotun, palladiumiin perustuvan katalyytin vesiliuokseen: kyllästyminen saadaan

tapahtumaan sekoittamalla seosta ajanjakso, jonka pituus on vähintään parista sekunnista useisiin tunteihin. Tämän ajanjakson pituus riippuu suoraan kyllästämisvaiheen kinetiikasta tai nopeudesta. Ajanjakson pituus on yleensä 15 minuutista 2 tuntiin.

5

Tämän jälkeen kantajaan sidotun, palladiumiin perustuvan katalyytin kyllästetty suspensio tehdään alkaliseksi lisäämällä siihen emästä kuten NaOH, KOH tai natriumkarbonaattia. Tämä toimenpide edeltää edistimen pelkistämisvaihetta, joka toteutetaan alueella 20-100°C olevassa
10 lämpötilassa kemiallisilla pelkistimillä, kuten formaliinilla, natriumformaatilla, natriumboorihydridillä, hypofosforihapolla, hydratsiinilla, glukoosilla tai muilla pelkistävillä sokereilla.

Tällä tavalla pelkistetty katalyytti suodatetaan, pestään ja kuivataan,
15 tai käytetään sellaisenaan.

Oheista keksintöä ajatellen edullisimmat katalyytit saadaan kerrostamalla vismuttia ja/tai lyijyä hiileen sidotun, palladiumiin perustuvan katalyytin päälle.

20

Palladiumin pitoisuus katalyytissä, metallin suhteen ilmaistuna, on yleensä 1-10 % inertin kantajan painosta.

Edistimen, erityisesti vismutin ja/tai lyijyn, tehollinen pitoisuus,
25 metallin suhteen ilmaistuna, on 1-300 %, mielellään 5-100 % palladiumin painosta.

Keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseksi:

30 - sekoituslaitteella varustettuun reaktioastiaan laitetaan veteen sekoitettua aldoosia, erityisesti glukoosin vesiliuosta, tai aldoosien seosta, aldoosin pitoisuuden ollessa mielellään 5-60 paino-%, alarajan määräytyessä yksinomaan menetelmän kannattavuuden perusteella, ja ylärajan määräytyessä sen perusteella, miten happea saadaan liukenemaan
35 erittäin viskoosiin väliaineeseen, sekä reaktion aikana muodostuvan aldonihapon suolan kitetymsvaaran perusteella;

- mainittuun liuokseen dispergoidaan keksinnön mukaisesti käytettävää katalyyttiä sellainen määrä, että palladiumin pitoisuudeksi metallin suhteen ilmaistuna saadaan 0,005-1 %, mielellään 0,01-0,4 % aldoosin painosta;

5

- hapetusreaktio käynnistetään johtamalla reaktioastiaan samanaikaisesti ilmaa tai happea sisältävää kaasua sekä alkalista ainetta, reaktion lämpötilan ollessa tavallisesti 20-90°C, mielellään 25-60°C, ja reaktioajan ollessa 30 minuutista 5 tuntiin.

10

Esimerkkinä mainittakoon, että glukoosin hapettaminen natriumglukonaattiksi toteutetaan mielellään käyttäen glukoosiliuoksen pitoisuutta, joka on 20-40 paino-%.

15 Käytetty alkalinen aine valitaan natriumhydroksidin, kaliumhydroksidin, kalsiumhydroksidin, litiumhydroksin tai magnesiumhydroksidin joukosta riippuen tavoitelluista tuloksista. Täten, natriumhydroksidia käytetään hapetettua aldoosia vastaavan aldonihapon natriumsuolan saamiseksi; menetelmässä voidaan myös käyttää sinkki- tai mangaanikarbonaattia tai
20 mitä muuta sinkin tai mangaanin suolaa tahansa, joista suoloista saadaan vastaavia hydroksideja in situ lisäämällä alkalista ainetta, kuten natriumhydroksia tai kaliumhydroksidia.

Alkalisen aineen tehtävänä on samoin muodostuneen aldonihapon neutra-
25 loiminen, jotta katalyyttinen aktiivisuus saataisiin pysymään vakiona reaktion aikana; tämän tulisi mahdollistaa reaktion väliaineen pH-arvon säilyttäminen alueella, joka takaa muodostuneen aldonihapon desorboitumisen, ja estää sen ylihapettumisen, nostamatta pH-arvoa kuitenkaan liian korkeaksi, koska liian korkea arvo saattaa johtaa reaktioihin,
30 joissa aldoosi isomeroituu ketoosiksi.

Käytännössä pH pidetään arvossa, joka on alueella 7,5-11,0, mielellään 8,0-10,0.

Keksinnön mukaisella menetelmällä käytettyjen aldoosien konversioksi voidaan saavuttaa yli 97 %, konversion ollessa erityisemmin alueella 98-100 %, jolloin selektiivisyys on hyvä, sen ollessa tällöin 97-100 %.

- 5 Nämä erinomaiset suorituskyyvyt ovat sitäkin poikkeuksellisempia, koska keksinnön mukaisesti valmistettujen katalyyttien kierrätys useaan kertaan ei vaikuta niihin, ja mainittujen katalyyttien stabiilisuus on hyvä ja niiden elinikä on selvästi pitempi kuin aikaisemmin käytettyjen katalyyttien, jotka saatiin toteuttamalla edistimellä kyllästäminen
10 ennen jalometallin kerrostamista, elinikä, ja nämä keksinnön mukaisesti käytetyt katalyytit voidaan lisäksi regeneroida helposti sisällyttämällä niihin uusi edistinpanos.

- Keksinnön mukaisella menetelmällä saatuja aldonihappoja voidaan käyttää
15 edullisesti kelatoivina aineina, aineina lasi- ja metallituotteiden tai -esineiden puhdistamiseksi, tai pesuaineiden lisäaineina tai lääkkeiden, rohtojen tai elintarvikkeiden lisäaineina.

- Tässä yhteydessä, natriumglukonaattia käytetään vettä vähentävänä flui-
20 disoivana aineena, tai betonin kovettumista viivästyttävänä seoksena hydraulisissa sideaineissa.

- Keksintö voidaan ymmärtää paremmin seuraavien, keksintöä mitenkään rajoittavien esimerkkien avulla, joissa esimerkeissä havainnollistetaan
25 keksinnön edullisia suoritusmuotoja.

- Ensiksi kuvataan keksinnön mukaisesti käytettävän katalyytin valmistaminen (esimerkki 1) sekä tekniikan nykytilan mukaisesti käytettävän katalyytin valmistaminen (esimerkki 2).

30

Esimerkki 1

- Tässä esimerkissä valmistetaan 5 % palladiumia ja 3,5 % vismuttia sisältävä, hiileen sidottu katalyytti kerrostamalla vismuttia hiileen
35 sidotun palladiumin, tai kaupallisesti saatavan Pd/C-katalyytin pinnalle.

Kuuden gramman suuruinen määrä kuivaa kaupallisesti saatavaa Pd/C-katalyyttia (Degussa 198 R/W, joka sisältää 5 % Pd) suspendoidaan 80 millilitraa tislattua vettä, joka on tehty happamaksi 1 millilitralla väkevää kloorivetyhappoa (37 % HCl). Tähän suspensioon lisätään liuos, joka
5 sisältää 0,3 g vismutin subnitraattia liuotettuna 2 millilitrasta väkevää kloorivetyhappoa ja 5 millilitrasta tislattua vettä muodostettuun seokseen.

Sekoittamista jatketaan kaksi tuntia, jonka jälkeen seokseen lisätään
10 5 g emäksistä soodaa liuotettuna 30 millilitraan vettä. Seoksen lämpötila nostetaan 40-50°C:een neljäksi tunniksi, minkä jälkeen siihen lisätään 1,5 ml formaliinia (37-38 % vesiliuos). Seoksen lämpötila nostetaan arvoon 85°C yhdeksi tunniksi. Täten saatu katalyytti suodatetaan ja pestään.

15

Esimerkki 2

Tässä esimerkissä valmistetaan 5 paino-% palladiumia ja 3,5 % vismuttia sisältävä, hiileen sidottu katalyytti kerrostamalla vismutti ennen
20 palladiumin sitomista hiileen.

Kuuden gramman suuruinen määrä kuivaa aktiivihiieltä suspendoidaan 80 millilitraan tislattua vettä. Tähän suspensioon lisätään liuos, joka
25 sisältää 0,3 g vismutin subnitraattia liuotettuna 3 millilitrasta väkevää kloorivetyhappoa ja 5 millilitrasta tislattua vettä muodostettuun seokseen.

Sekoittamista jatketaan kuusi tuntia, jotta vismutti adsorboituisi täydellisesti aktiivihiiileen. Tämän jälkeen seokseen lisätään 0,5 g palladiumkloridia (0,3 g metallista palladiumia) liuotettuna 1,5 millilitrasta kloorivetyhappoa ja 5 millilitrasta tislattua vettä muodostettuun seokseen. Reaktioseokseen lisätään 4 g emäksistä natriumhydroksidia NaOH liuotettuna 30 millilitraan vettä, ja seoksen lämpötila nostetaan arvoon 40°C 5 tunniksi. Suspensioon lisätään 1,5 ml 37-prosenttista
35 formaliiniliuosta, minkä jälkeen sitä pidetään 85°C:n lämpötilassa yhden tunnin ajan. Tällä tavalla saatu katalyytti suodatetaan ja pestään.

Esimerkissä 3 keksinnön mukaisen katalyytin stabiilisuutta verrataan tekniikan nykytilan mukaisesti käytetyn katalyytin stabiilisuuteen.

Esimerkki 3

5

Joukko glukoosin hapettamiseen tähtääviä kokeita toteutetaan käyttäen reaktioastiaa, jonka kapasiteetti on 1 litra ja joka on varustettu sekoituslaitteella ja lämpömittarilla, sintterisauvalla ilman johtamiseksi astiaan, elektrodilla ja jatkuvan lisäämisen mahdollistavalla laitteella, ja tähän astiaan laitetaan kussakin kokeessa kulloinkin 666 gramman suuruinen määrä glukoosin vesiliuosta, jonka kuiva-ainepitoisuus on 30 % (sisältäen 200 g glukoosia), sekä 6 gramman suuruinen määrä esimerkkien 1 ja 2 mukaista kuivaa katalyyttiä, vastaavasti.

15 Reaktio toteutetaan 35°C:n lämpötilassa, ja reaktioastiaan puhalletaan ilmaa samanaikaisesti, kun siihen lisätään natriumhydroksidin 30-prosenttista vesiliuosta pH-arvon pitämiseksi alueella $8,8 \pm 0,3$.

20 Reaktio pysäytetään, kun teoreettinen määrä NaOH:ta on kulunut, minkä perusteella saadaan reaktion nopeus tai reaktioaika: tämän jälkeen reaktiotuote erotetaan suodattamalla, ja sitten reaktion väliaineesta määritetään toisaalta toivotun tuotteen prosenttinen osuus, jonka perusteella saadaan reaktion selektiivisyys, ja toisaalta jäljellä olevien pelkistävien sokereiden prosenttinen osuus.

25

Katalyyttiä kierrätetään 40 kertaa sitä välillä regeneroimatta, toisin sanoen 40 peräkkäistä koetta toteutetaan käyttäen keksinnön mukaista katalyyttiä (esimerkistä 1); tekniikan nykytilan mukaisesti käytetyn katalyytin (esimerkistä 2) tapauksessa kierrättäminen toteutetaan 25 kertaa.

30

Taulukossa I esitetään 40 ja 25 peräkkäisestä kokeesta saadut tulokset, vastaavasti.

35

Taulukko I

Kierrätysten lukumäärä	Pd/Bi/C-katalyytti (Bi kerrostettu Pd:n jälkeen)			Pd/Bi/C-katalyytti (Bi kerrostettu ennen Pd:tä)		
	Reaktio- aika (h)	Pelkistävät sokerit (%)	Glukonaatin saanto (%)	Reaktio- aika (h)	Pelkistävät sokerit (%)	Glukonaatin saanto (%)
1	3,20	1,3	98,5	3,25	1,1	98,3
5	4,20	1,0	98,5	4,10	1,0	98,8
10	4,00	1,2	98,6	3,45	1,2	98,7
15	3,20	1,1	98,4	4,55	1,8	98,0
20	3,30	1,4	98,4	6,20	2,3	97,0
25	3,45	1,4	98,2	8,00	2,9	97,4
30	3,25	1,5	98,3			
35	3,40	1,9	98,0			
40	4,00	2,1	97,6			

Taulukossa I esitetyt tulokset osoittavat, että keksinnön mukaisesti käytetyn katalyytin (esimerkistä 1) katalyyttinen aktiivisuus pysyy erinomaisena; reaktioajan ei todeta käytännöllisesti katsoen pitenevän lainkaan 40 kokeen aikana, ja natriumglukonaatin sekä pelkistävien sokereiden pitoisuus pysyvät samoin vakiona.

Tekniikan nykytilan mukaisissa menetelmissä käytetyn katalyytin (esimerkistä 2) todetaan kadottaneen huomattavan osan aktiivisuudestaan 20 kokeen jälkeen, jolloin reaktioaika pitenee ja pelkistävien sokereiden pitoisuus kasvaa siten, ettei reaktioaika 25 kokeen jälkeen ole enää hyväksyttävä.

Esimerkissä 4 selvitetään vismutin osuuden vaikutus keksinnön mukaisesti käytetyssä katalyytissä.

15

Esimerkki 4

a) Pd/hiili-katalyytin valmistaminen

Kuuden gramman suuruinen määrä aktiivihiiiltä suspendoidaan 100 millilitraan tislattua vettä, joka sisältää 4 g emäksistä natriumhydroksidia. Tähän suspensioon lisätään 0,5 g palladiumkloridia (0,3 g palladiumia metallina ilmaisten) liuotettuna 5 millilitraan tislattua vettä, johon on lisätty 1,5 ml väkevää kloorivetyhappoa. Palladiumin annetaan adsorboitua 4 tuntia 40-50°C:n lämpötilassa; sitten seokseen lisätään 1,5 ml formaliinia (37-prosenttinen vesiliuos), ja lämpötila nostetaan arvoon 85°C yhdeksi tunniksi.

25

Suodatettu katalyytti pestään ennen edistimen kerrostamista.

30

b) Edistimen (vismutti) pienenevien määrien kerrostaminen

Vismutin kerrostaminen edellä esitetyn Pd/C-katalyytin pinnalle toteutetaan esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Kerrostaminen toteutetaan peräkkäin vismutin subnitraatin liuoksilla, jotka sisältävät vismuttia

35

vastaavasti 0,6 g, 0,3 g, 0,15 g, 0,080 g, 0,040 g, jolloin tuloksena saadaan yhtä monta katalyyttiä, jotka sisältävät vastaavasti 140 %, 70 %, 35 %, 19 % ja 9 % vismuttia, metallina ilmaistuna, palladiumista, metallina ilmaistuna.

5

Glukoosin hapettaminen glukonihapoksi toteutetaan käyttäen esimerkissä 3 kuvattua menetelmää.

Taulukossa II esitetään reaktioaika, pelkistävien sokereiden osuus saadussa tuotteessa, Na-glukonaatin osuus, sekä läsnäolevan glukaarihapon osuus reaktioissa, jotka toteutettiin toisaalta edellä mainittua viittä katalyyttiä käyttäen, vismutin pitoisuus näissä katalyyteissä, ja jotka reaktiot toteutettiin toisaalta aktiivihilleen sidotulla Pd-katalyytillä, joka ei sisällä edistintä (vertailu).

15

Taulukko II

	Vismutin pitoisuus palladiumiin nähden (%)	Reaktio- aika (h)	Pelkistävät sokerit	Glukaari- happo	Natrium- glukonaatti
20	140	4,20	1,4	0,8	98,2
25	70	3,10	1,3	1,0	97,7
	35	3,10	1,2	1,2	97,8
	19	2,40	1,8	1,3	97,6
30	9	4,10	2,6	1,7	96,5
	0 (vertailu)	5,20	7,2	2,1	93,8

35

Saadut tulokset osoittavat, että vismutin pitoisuudella oli ainoastaan vähäistä vaikutusta reaktion nopeuteen ja selektiivisyyteen.

Esimerkissä 5 tarkastellaan lyijyn ja antimonin käyttöä edistimenä.

5

Esimerkki 5

a) Katalyytin, joka sisältää edistimenä lyijyä, valmistaminen

- 10 Tässä esimerkissä valmistetaan 5 % palladiumia ja 2,5 % lyijyä sisältävä, hiileen sidottu katalyytti kerrostamalla lyijyä kaupallisesti saatavan Pd/C-katalyytin pinnalle.

Kuuden gramman suuruinen määrä kuivaa kaupallisesti saatavaa Pd/C-katalyyttiä (Degussa 198 R/W, joka sisältää 5 % Pd) suspendoidaan 80 millilitraan tislattua vettä. Tähän suspensioon lisätään 20 ml vesiliuosta, joka sisältää 0,3 g lyijyasetaattia. Lyijyn annetaan adsorboitua yhden tunnin ajan sekoittaen. Seokseen lisätään 30 ml vesiliuosta, joka sisältää 4 g yhdistettä Na_2CO_3 , ja saadun seoksen lämpötila nostetaan 20 arvoon 40°C neljäksi tunniksi. Suspensioon lisätään 1,5 ml formaliinia, ja sitä pidetään 85°C :n lämpötilassa yhden tunnin ajan. Täten saatu katalyytti suodatetaan ja pestään tislatulla vedellä.

b) Katalyytin, joka sisältää edistimenä antimonia, valmistaminen

25

Esimerkissä valmistetaan 5 % palladiumia ja 1 % antimonia sisältävä, hiileen sidottu katalyytti kerrostamalla antimonia kaupallisesti saatavan Pd/C-katalyytin pinnalle.

- 30 Kuuden gramman suuruinen määrä kuivaa kaupallisesti saatavaa Pd/C-katalyyttiä (Degussa 198 R/W, joka sisältää 5 % Pd) suspendoidaan 80 millilitraan tislattua vettä. Tähän suspensioon lisätään vesiliuos, joka sisältää 0,1 g yhdistettä SbCl_3 , 2 ml väkevää kloorivetyhappoa ja 5 ml tislattua vettä. Sekoittamista jatketaan kolme tuntia, ja reaktioseokseen lisätään sitten 50 ml vesiliuosta, joka sisältää 8 g yhdistettä Na_2CO_3 , sitten pisaroittain 10 ml 0,1 N natriumhydroksidiliuosta, joka

sisältää 0,2 g Na-boorihydridiä. Saatua seosta pidetään 85°C:n lämpötilassa yhden tunnin ajan. Täten saatu katalyytti suodatetaan ja pestään tislattulla vedellä.

5 c) Esimerkissä 3 kuvattua menettelytapaa käytetään glukoosin hapettamiseksi natriumglukonaatiksi, käyttäen hapettamiseen kahta edellä mainittua, edistintä sisältävää katalyyttiä sekä pelkäästään palladiumiin perustuvaa katalyyttiä (vertailu).

10 Tulokset esitetään taulukossa III.

Taulukko III

15	Käytetty katalyytti	Reaktioaika (h)	Pelkistävät sokerit (%)	Glukonaatin saanto (%)
	5 % Pd - 2,5 % Pb	2,10	3,0	96,0
	5 % Pd - 1,0 % Sb	2,40	3,1	96,1
20	5 % Pd (vertailu)	5,20	7,2	93,8

Nämä tulokset osoittavat, että käytetyt edistimet parantavat huomattavasti reaktion kinetiikkaa ja selektiivisyyttä.

25

Seuraavassa esimerkissä 6 keksinnön mukainen menetelmä toteutetaan glukoosin ja kolmen muun glukoosista poikkeavan aldoosin hapettamiseksi. Käytetty katalyytti on esimerkin 1 mukainen.

30 Menettelytapa on esimerkin 3 mukainen, mutta glukoosi korvataan vuorotellen seuraavilla:

- D(+)-mannoosi
- D(-)-arabinoosi
- 35 - D(-)-riboosi.

Taulukossa IV esitetään reaktioaika ja vastaavan aldonihapon saanto.

Taulukko IV

5

Aldoosin luonne	Reaktioaika (h)	Vastaavan aldonihapon saanto (%)
D(+)-glukoosi	3,20	98,0
10 D(+)-mannoosi	2,30	95,7
D(-)-arabinoosi	2,40	98,8
D(-)-riboosi	2,00	96,9

15 Tulokset ovat verrannollisia glukoosilla saatuihin tuloksiin.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä aldoosien ja erityisesti glukoosin hapettamiseksi vastaviksi aldonihapoiksi, t u n n e t t u siitä, että hapettaminen toteutetaan alkalisessa väliaineessa happea sisältävän kaasun avulla katalyytin läsnäollessa, joka katalyytti on saatu lisäämällä tehokas määrä vähintään yhtä metallia jaksollisen järjestelmän ryhmistä IV,V ja VI tai edistintä inerttiin kantajaan sidotusta palladiumista koostuvaan katalyyttiin, jota käytetään sellaisenaan hapettamisessa, jolloin katalyyttiin lisätty metalli tai edistin on vismutti Bi, lyijy Pb, antimon Sb tai tina Sn.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että edistin valitaan vismutin, lyijyn tai antimonin joukosta, edistimen ollessa mielellään vismuttia tai lyijyä.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että inertti kantaja on hienojakoinen hiili.
4. Patenttivaatimuksen 1 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että palladiumin pitoisuus katalyytissä metallin suhteen ilmaistuna on 1-10 % inertin kantajan painosta.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että edistimen, erityisesti vismutin ja/tai lyijyn, pitoisuus katalyytissä metallin suhteen ilmaistuna on 1-300 %, mielellään 5-100 % palladiumin painosta.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jota käytetään erytroosista, treosista, riboosista, arabinoosista, ksyloosista, lyksoosista, alloosista, altroosista, guloosista, mannoosista, idoosista, galaktoosista, taloosista ja niiden seoksista muodostuvasta ryhmästä valitun aldoosin hapettamiseen.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että aldooseja käytetään vesiliuoksena, jonka väkevyys on alle 5-60 paino-%.
- 5 8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hapetettaessa glukoosia natriumglukonaatiksi menetelmässä käytetään glukoosiliuosta, jonka väkevyys on 20-40 paino-%.
9. Patenttivaatimuksen 1-8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, 10 että katalyyttiä dispergoidaan aldoosien liuokseen sellainen määrä, että palladiumin pitoisuudeksi, metallin suhteen ilmaistuna, saadaan 0,005-1 % aldoosien painosta, mielellään 0,01-0,4 paino-%.
10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, 15 että lämpötila, jossa hapetusreaktio toteutetaan on alueella 20-90°C, mielellään 25-60°C, jolloin reaktioaika on 30 minuutista 5 tuntiin.
11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, 20 että reaktion väliaineen pH pidetään alkalisen aineen avulla arvossa, joka on 7,5-11,0, mielellään 8,0-10,0.
12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että alkalinen aine on natriumhydroksidi.
- 25 13. Inertin kantajan pinnalle kerrostetun, palladiumiin perustuvan katalyytin käyttö aldonihappojen valmistamiseen aldooseja hapettamalla, johon mainittuun katalyyttiin on myöhemmin seostettu yhtä tai useampaa metallia tai edistintä jaksollisen järjestelmän ryhmistä IV,V tai VI, 30 joka mainittu edistin valitaan mielellään vismutin, lyijyn, antimoinin tai tinan joukosta, ja joka inertti kantaja on mielellään hienojakoinen hiili.

Patentkrav

1. Förfarande för oxidering av aldoser och speciellt glukos till motsvarande aldonsyror, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxideringen
5 genomförs i alkaliskt medium med hjälp av en gas som innehåller syre i närvaro av en katalysator, som erhållits genom tillsättning av en effektiv mängd av minst en av metallarna ur grupperna IV, V och VI av det periodiska systemet eller promotor, i en katalysator som består av
10 palladium som bundits vid en inert bärare och som används som sådan vid oxideringen, varvid den i katalysatorn tillsatta metallen eller promotorn är vismut Bi, bly Pb, antimon Sb eller tenn Sn.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att
15 promotorn väljs från vismut, bly eller antimon, varvid promotorn helst är vismut eller bly.
3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att
den inerta bäraren är finfördelat kol.
- 20 4. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att palladiuminnehållet i katalysatorn i förhållande till metallen är 1-10 vikt-% av den inerta bärarens vikt.
5. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att
25 halten promotor, speciellt vismut- och/eller blyhalten i katalysatorn, uttryckt i förhållande till metallen är 1-300 %, helst 5-100 % av palladiumets vikt.
6. Förfarande enligt patentkrav 1, för oxidering av aldoser av en grupp
30 som innefattar erytros, treos, ribos, arabinos, xylos, lyxos, allos, altros, gulos, mannos, idos, galaktos, talos och en blandning därav.
7. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att
aldoserna används i en vattenlösning vars koncentration är 5-60 vikt-%.

8. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att för oxidering av glukos till natriumglukonat använder man sig av en glukoslösning vars koncentration är 20-40 vikt-%.
- 5 9. Förfarande enligt patentkrav 1-8, k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysatorn dispergeras i aldoslösningen i en sådan mängd, att palladiumhalten, uttryckt i förhållande till metallen, blir 0,005-1 % av aldoserens vikt, helst 0,01-0,4 vikt-%.
- 10 10. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen vid vilken oxideringsreaktionen genomförs är inom området 20-90°C, helst 25-60°C, varvid reaktionstiden är 30 minuter till 5 timmar.
- 15 11. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionemediets pH hålls med hjälp av ett alkaliskt ämne vid ett värde som är 7,5-11,0, helst 8,0-10,0.
12. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav,
20 att det alkaliska ämnet är natriumhydroxid.
13. Användningen av en palladiumbaserad katalysator som placerats på en inert bärare för framställning av aldonsyror genom oxidation av aldoser, varvid nämnda katalysator därefter blandas med en eller flera av
25 metallerna eller promotorer från grupperna IV, V eller VI av det periodiska systemet, varvid nämnda promotor fördelaktigt väljs från vismut, bly, antimon och tenn, varvid den inerta bäraren fördelaktigt är finfördelat kol.