

[19] 中华人民共和国专利局

[11] 审定号 CN 1005973B



[12] 发明专利申请审定说明书

[21] 申请号 85108493

[51] Int.Cl⁴

C07B 33/00

[44] 审定公告日 1989年12月6日

[22] 申请日 85.11.18

[30] 优先权

[32] 84.11.22 [33] JP [31] 247193/84

[71] 申请人 武田药品工业株式会社

地址 日本国大阪府大阪市

[72] 发明人 新述孝夫 村座清光 冈阳一

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 王 杰 张元忠

说明书页数:

附图页数:

[54] 发明名称 氧化反应

[57] 摘要

本发明提供了一种便于工业应用的使可氧化的有机化合物进行氧化反应的方法。它包括使用碱金属次卤酸盐作为氧化剂的反应, 其中副产的碱金属卤化物循环使用而不排掉。

权 利 要 求 书

1. 一种可被氧化的有机化合物的氧化方法, 其特征在于该方法由下列步骤构成: (1) 在水介质中用碱金属次卤酸盐氧化可氧化的有机化合物, (2) 从含碱金属卤化物的废液中分离被氧化的有机化合物, (3) 废液经电解产生碱金属氢氧化物和卤素, (4) 使卤素与碱金属氢氧化物反应产生碱金属次卤酸盐。以及(5) 碱金属次卤酸盐作为氧化剂循环使用。

金属

2. 根据权利要求1的方法, 可氧化有机化合物是一种含有3~8个碳原子的糖, 而氧化产物是含有3~8个碳原子的相应的羧酸。

3. 根据权利要求1的方法, 可氧化的有机化合物为双丙酮-L-山梨糖, 而氧化后得到的化合物为双丙酮-2-酮-L-古罗糖酸或其盐。

4. 根据权利要求1的方法, 可氧化的有机化合物为双丙酮-L-山梨糖, 碱金属次卤酸盐为次氯酸钠, 被氧化了的有机化合物为双丙酮-2-酮-L-古罗糖酸或其盐。

5. 根据权利要求4的方法, 电解在75~85°C的温度条件下进行。

6. 根据权利要求4的方法, 电解在氯化钠浓度为15~25% (重量/体积) 的条件下进行。

氧 化 反 应

本发明涉及一种便于工业应用的可氧化的有机化合物的氧化反应方法。它包括一个由碱金属次卤酸盐作为氧化剂的反应，过程中副产的碱金属卤化物循环使用，而不排掉。

碱金属次卤酸盐，如次氯酸钠，经常用作可氧化的有机化合物的氧化剂，这类碱金属次卤酸盐氧化反应包括由双丙酮-L-山梨糖氧化得到用作生产抗坏血酸原料的双丙酮-2-酮-L-古罗糖酸〔*koqyo kayaku zasshi* (日本化学协会公报)，64(10), 1729(1961)]。

碱金属次卤酸盐经氧化反应产生相应的副产物碱金属卤化物。在分离出碱金属次卤酸盐氧化反应的目的产物后，这类副产物剩在废液中被排放出，因而污染了环境。

如上所述，传统的工艺技术让氧化反应得到的含在废液中的副产物碱金属卤化物排放掉，但是按照本发明，副产物不被排出，而是循环使用。

此外，传统方法中所产生的废液还含有由原材料有机化合物经氧化所产生的高浓度的有机副产物。从环境卫生观点出发，需要尽可能地减少废液中的化学需氧量(COD)组份。在碱金属次卤酸盐氧化反应中，由于上述有机副产物是主要的化学需氧量组份，所以也需要减少这类有机副产物的数量，以便保持环境清洁。根据本发明，将废液经电解，会使COD值明显下降，这将在下文详细论述。鉴于那些使用碱金属次卤酸盐作为氧化剂的已知方法存在着工业应用方面的问

题，本发明人进行了广泛的调查研究以解决迄今为至现有方法无法解决的这类难题，结果发现，本发明可以解决这类问题。

这样，本发明涉及一种可氧化的有机化合物的氧化方法。该方法包括(1)用水介质中的碱金属次卤酸盐氧化可氧化的有机化合物，(2)从含有碱金属卤酸物的废液中分离出被氧化的有机化合物，(3)废液经电解得到碱金属氢氧化物和卤素，(4)将碱金属氢氧化物与卤素反应制备碱金属次卤酸盐，和(5)循环使用作为氧化剂的碱金属次卤酸盐。

在本发明的方法中，第一步是由可氧化的有机化合物与碱金属次卤酸盐发生氧化反应得到被氧化了的有机化合物。本发明的氧化反应能够不受任何特殊限制地应用于以可氧化的有机化合物与碱金属次卤酸盐发生氧化反应制得氧化了的有机化合物。

可以与碱金属次卤酸盐发生氧化反应的有机化合物包括含有3~12个碳原子的醛、3~12个碳原子的酮、3~12个碳原子的硫醚、3~12个碳原子的氨基酸、6~20个碳原子的芳烃等。氧化产物与可氧化化合物是一一对应的：可氧化有机化合物醛产生对应的羧酸；酮或氨基酸氧化后产生相应少1个碳原子的羧酸；芳烃产生相应的二羧酸或苯醌；硫醚产生亚砷。延长上述硫醚的氧化反应时间，有时能够通过亚砷得到相应的砷。

碱金属次卤酸盐将含有3~12个碳原子的醛氧化成相应碳原子数的氧化产物，具体例子是：由3-羟基丙醛氧化成3-羟基丙酸，由2-羟基戊醛氧化成2-羟基戊酸，由糠醛氧化成呋喃-2-羧酸，由噻吩-2-羧醛氧化成噻吩-2-羧酸，由苯甲醛氧化成苯甲酸，由1-萘醛氧化成1-萘甲酸。碱金属次卤酸盐将含有3~12个碳原子的酮氧化成相应的氧化物的具体例子是：由甲基叔丁基酮氧化成特戊

酸，由异丙叉丙酮氧化成3-甲基-2-丁烯酸，由癸烷-2, 9-二酮氧化成辛二酸，由甲基-2-异丙基环戊基酮氧化成2-异丙基环戊基羧酸，由1-乙酰基萘氧化成1-萘甲酸等。碱金属次卤酸盐将含有3~12个碳原子的氨基酸氧化成相应的氧化产物的具体例子是：由 α -氨基异戊酸氧化成异丁醛，由谷氨酸氧化成丁二醛酸($\text{HCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)，由酪氨酸氧化成对羟基苯乙醛，由组氨酸氧化成4-咪唑基乙醛。碱金属次卤酸盐将含有6~20个碳原子的芳烃氧化成相应的氧化物的具体例子是：由萘氧化成苯二甲酸，将蒽氧化成蒽醌。碱金属次卤酸盐将3~12个碳原子的硫醚氧化成相应的氧化物的具体例子是：由邻羧苯基硫代乙酸氧化成邻羧苯基硫代乙酸S(硫)-氧化物，由双-(2-氯乙基)-硫醚氯化成双-(2-氯乙基)-~~硫~~等。

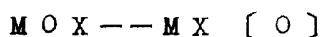
此外，能够与碱金属次卤酸盐发生氧化反应的有机物化合物更多的是指是指含有3~8个碳原子的糖，因而含有一 CHO 基的糖被氧化成相应的羧酸，具有一 CH_2OH 基的糖被氧化成相应的醛以及具有一 $\text{CH}(\text{OH})\text{CONH}_2$ ，一 $\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CHO}$ 基或一 $\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ 基的糖被氧化成少一个碳原子的醛。如果生成的醛进一步与碱金属次卤酸盐反应，该化合物将进一步氧化得到相应的羧酸。这在本发明产生之前就公知了。所以，任何一种醛和羧酸都能按照已知的现有技术的反应条件来制备。

碱性次卤酸盐氧化含有3~8个碳原子的糖成为氧化物的具体例子是：核糖醇氧化成核糖，由甘油醛氧化成甘油酸，由葡萄糖胺氧化成阿拉伯糖，由阿拉伯糖氧化成阿糖酸，由核糖氧化成核糖酸，由葡萄糖氧化成葡萄糖酸，由蔗糖酸3,4-丙酮化合物氧化成甘油醛丙酮化合物。

本发明的氧化反应最适用于氧化上述含有3~8个碳原子的糖制得含有3~8个碳原子的羧酸。有代表性的例子是：由上述双丙酮—L—山梨糖氧化得到用作合成维生素C的中间体的双丙酮—2—酮—L—古罗糖酸及其盐。

本发明的方法中提到的碱金属次卤酸盐没有明确的限定，只要求在一般情况下它能够作为氧化剂，而且用分子式 $M \circ X$ 表示（这里的M代表碱金属，X表示卤原子）。M最好选用钠和钾，而X最好选用氯或溴。所以，碱金属次卤酸盐 $M \circ X$ 举例来说就是次氯酸钠，次氯酸钾，次溴酸钠和次溴酸钾等。其中次氯酸钠常用作氧化剂，所以最适用于本发明的方法中。

通过氧化反应，碱金属次卤酸盐 $M \circ X$ 按下列方程转变成碱性卤化物 MX ，



在氧化反应中，碱金属次卤酸盐的用量通常是理论用量的1.1~3.0倍，反应混合物中 $M \circ X$ 的最佳初始浓度为5~13%（重量/重量），该氧化反应适宜在水介质中进行，例如用水，甲醇水溶液、乙醇水溶液、四氢呋喃水溶液、二乙醚水溶液，反应通常在20~100°C的温度，有催化剂或无催化剂的条件下进行，历时5分钟~48小时。

这一步骤中所用的催化剂通常是金属卤化物，举例来说就是氯化镁、溴化镁、氯化锌、三氯化铁、氯化镍等。催化剂的用量通常为每升反应混合物采用10毫克到1克。

例如，双丙酮—L—山梨糖与次氯酸钠的氧化反应是在下列条件下进行的，在水性介质中，尤其是在水中，使用含量为每升反应混合

物中 50~500 毫克的氯化镍为催化剂，反应温度约为 20~100℃，最好为 50~80℃，反应时间为 10 分钟到 5 小时。反应过程中可以添加氢氧化钠，也可以不加，最好添加氢氧化钠以免次氯酸盐分解，同时可以保持反应混合物的碱性，即 PH 值为 10~13。

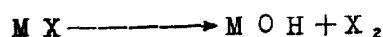
第二步是从含有碱金属卤化物的废液中分离氧化了的有机化合物。分离步骤采用传统的方法进行。氧化了的有机化合物通常在用酸，最好用氢卤酸（如 HCl、HBr）中和或酸化反应混合物之后被分离掉。中和或酸化后，混合物的适宜 PH 值为 1~4.5，而以 1~3 为最佳。

本发明宜于用在被氧化的有机物是酸性化合物的情况，因为这种酸性化合物容易通过用一种酸如 HCl 或 HBr 中和或酸化反应混合物后获得，并且中和或酸化步骤中产生的碱金属卤化物在后面的电解步骤中也是有用的。

目的有机化合物的分离或回收，采用通常的方法进行（如溶剂萃取，沉淀析出，过滤，离心分离，结晶，重结晶，层析等）。如果产物是双丙酮-2-酮-L-古罗糖酸，反应混合物用盐酸中和或酸化，则目的产物沉淀析出，得到的双丙酮-2-酮-L-古罗糖酸经离心分离或过滤被分离出来，并形成一种含氯化钠的废液。获得的双丙酮-2-酮-L-古罗糖酸可作为一种盐。这里所说的盐包括无机盐（如钠盐，钾盐，钙盐等）和有机盐。这些盐可以通过双丙酮-2-酮-L-古罗糖酸与相应的碱（如氢氧化钠，氢氧化钾，氢氧化钙等）按传统方法反应制得。在结晶分离目的产物之前，最好先除去所用的氯化镍，以便再次使用。就下一步电解过程而言，除去氯化镍有

利于保护电极，并常常易于通过过滤或离心分离来完成。

第三步是电解含有碱金属卤化物的废液，以制备碱金属氢氧化物和卤素，反应由下面方程表示：



传统的电解方法可用于现今的电解过程。作为其中一例，现将含氯化钠废液的电解叙述如下。

众所周知，电解氯化钠在阳极一侧产生氯气，在阴极一侧产生氢氧化钠和氢气。至于电解方法，可以采用已知的无隔膜和有隔膜的电解方法，不过最好采用有隔膜的电解方法。

电解过程使用的阳极是以钛或石墨材料为基础制成的，阴极是以不锈钢或铁为基础制成的，电解时，使电流通过上述氧化反应所产生的含有氯化钠的废液，因而很容易地产生氯气以及氢气和氢氧化钠。不论隔膜存在与否，电解产物的数量与通过的电量成比例。反应温度对电解没有显著的影响，但是考虑到该电解是一个放热反应的事实或者为了提高电流效率降低单位电能消耗这一目的，要使反应温度约为75~85℃。

氯化钠的浓度是一个与电流效率有关的因素，为了电解得到主产物，须配制最终浓度为15~25%（重量/重量）的氯化钠水溶液。

在本发明中，宜采用离子交换膜作为隔膜。离子交换膜的类型取决于选种碱性卤化物和碱性氧氧化物以及杂质的特征和浓度等，一般情况下适用的样品有Nafion膜（Du Pont de Nemours制造生产）、Flemion（日本Asahi Glass公司生产）、Aciplex（日本Asahi化学工业公司生

产)等。

这些离子交换膜可以有效而连续地使用而不被CO₂组份污染，CO₂组份一般在原电解液中的含量不少于900 ppm。

由于阳极表面生成的初生态卤素和少量氧气以及在该电极附近区域产生的次卤酸全部或部分的氧化CO₂组份，导致CO₂组份以二氧化碳气体从体系中释放出来，这种所谓自清洁或自净化作用能使电解持续进行，同时防止隔膜进一步污染。这是实施本发明带来的效果之一。电解可使溶液中CO₂组份的量减少到不大于500 ppm。

除了离子交换膜以外，合成的或天然的常用材料类型如石棉膜也可用作电解隔膜。

除氯化钠外的其它碱金属卤化物的电解也可以同样的方式进行。

第四步是碱金属氢氧化物与卤素反应生成碱金属次卤酸盐。由碱性氢氧化物和卤素生产碱金属次卤酸盐的过程可按已知方法进行，以塔内逆流接触方法和在反应器内分批吸收的方法更为有利。

在此方法过程中，上述电解产生的碱金属氢氧化物预先加入反应器中，电解系统中产生的卤素可以与其反应，很容易定量地产生碱金属次卤酸盐。该反应是一个放热反应，因此，必须用冷却水冷却保持反应体系温度不高于30℃。为了不使这样产生的碱金属次卤酸盐分解，在整个反应过程中最好保留大于0.2%（重量/重量）的碱金属氢氧化物。为此目的，一般采用氧化-还原电势测量法或碱测定法不断地检测反应液中碱金属氢氧化物的浓度。将碱金属次卤酸盐和碱金属氢氧化物的浓度调整到如第一步中作为氧化剂循环使用的计算水准上。

在本发明的方法中，上述第四步中生成的碱金属次卤酸盐作为氧

化剂循环使用于上述的第一步中。上述本发明的方法步骤的特例如图1所示。

这样，(1)在有氯化镍催化剂的情况下，次氯酸钠在含氢氧化钠的水溶液介质中氧化双丙酮-L-山梨糖，(2)分离氯化镍，(3)用盐酸中和反应混合物制得双丙酮-2-酮-L-古罗糖酸(DAGA)晶体，(4)分离双丙酮-2-酮-L-古罗糖酸，(5)将母液中氯化钠浓度调整到15~25%(重量/重量)，(6)电解氯化钠溶液制备氢气、氯气和氢氧化钠，(7)将氢氧化钠与氯气反应制备次氯酸钠，以及(8)循环使用次氯酸钠。本发明提供了一种便于工业应用的使用碱金属次卤酸盐作为氧化剂的氧化反应的方法。因此本发明呈现这样一种特征：将氧化反应中副产的碱金属卤化物电解并转化成碱金属次卤酸盐循环使用。这样有效地利用了长久以来一直弃在反应废液中的碱金属卤化物，如氯化钠，并且从节省天然资源的观点出发也是有利的。同时，通过电解可以减少反应废液中COD组分，人们认为在防止环境污染方面也是有帮助的。

所以，虽然碱金属次卤酸盐属于不稳定化合物，并且在其氧化能力丧失之前必须进行氧化反应，但是由于本发明采用连续氧化法生产碱金属次卤酸盐，因而使用氧化能力增强的碱性次卤酸盐可以不断进行这一目的反应。在这方面，本发明显得特别有利。

实施例

例1

(1)一种含COD组分的氯化钠废液，该氯化钠废液是由双丙酮-L-山梨糖与用作氧化剂的次氯酸钠制备的双丙酮-2-酮-L-古罗糖酸中产生。在包括钛制阳极和不锈钢制阴极的电解槽中电解这

种废液，电解表面积为0.38平方米，电极被离子交换膜(Nafion膜，Du pont de Nemours 公司生产)隔开以便在阴、阳极上各自产生氢氧化钠，氢气和氯气，随后合成次氯酸钠。

反应条件：

a) 原溶液投放量(含氯化钠平均浓度为293克/升的废液)；

6.0升/小时

b) 原溶液中化学需氧量COD(按照日本工业标准JISK-0102采用的锰法)；920ppm

c) 反应温度；70~80℃

d) 电流密度；1.2安培/平方分米

e) 阴极一侧纯水投放量0.6升/小时

反应结果：

a) 氢氧化钠生成量1.4升/小时

(平均浓度为417克/升)

b) 氯气中二氧化碳气体含量6%(重量/重量)

c) 电解后废液中氯化钠浓度216克/升(平均值)

d) 电解后废液中的COD值。

(按照日本工业标准JISK-0102采用的锰法)420ppm

e) 槽电压3.2伏

(2)往100公斤浓度为30%(重量/重量)的双丙酮-L-山梨糖水溶液中加入在前面(1)中获得的为理论值1.55倍(相当于约89公斤次氯酸)的次氯酸钠溶液(相当于约89公斤次氯酸钠)，在温度为60℃、有催化剂氯化镍(0.24克/升)存在的条件下，氧化反应进行2小时。反应液初使时碱度高达PH值不小于13，

而反应终止时，PH值为10~11。如果用盐酸处理反应液，产物形成结晶，分离得到105公斤（产率为93.5%）的白色双丙酮-2-酮-L-古罗糖酸晶体。

例2

在2小时内连续地将100公斤浓度为40%（重量/重量）的双丙酮-L-山梨糖的水溶液加到由例1第(1)项所述步骤得到的次氯酸钠溶液（含82公斤次氯酸钠）中，电解槽内的反应在60~70°C条件下进行。通过添加盐酸，使双丙酮-2-酮-L-古罗糖酸于反应液中结晶出来，经过滤分离得到104公斤（产率为92.6%）白色的双丙酮-2-酮-L-古罗糖酸晶体。

例3

将100公斤浓度为40%（重量/重量）的双丙酮-L-山梨糖的水溶液加到由例1第(1)项所述步骤得到的次氯酸钠溶液（含74.5公斤次氯酸钠）中，并将催化剂氯化镍加入该混合物中，然后使反应在60~70°C温度条件下反应2小时，双丙酮-2-酮-L-古罗糖酸从反应液中结晶并经过滤分离出来。

分离后的含氯化钠的母液，可用作按照例1电解生产次氯酸钠溶液的原溶液，而产生的次氯酸钠溶液作为氧化剂循环使用，继续进行上述反应。这个反应连续重复10次，所得的结果列于下表。

循环次数	2	4	6	8	10
双丙酮-2-酮-L-古罗糖酸产率(%)	94.1	95.1	93.9	94.2	94.2
的解的电流效率(%)	92.5	91.6	94.8	92.9	94.2
电解槽电压变化(初使值=1.0)	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0

申请号 85 1 08493
 Int. Cl.⁴ C07B 33/00
 审定公告日 1989年12月6日

