



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 28.III.1967 (P 119 696)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.XI.1968

Kl. 12 o, 15

MKP C 07 c 59/38

UKD

Twórca wynalazku: dr inż. Romuald Bogoczek

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

Sposób wytwarzania kwasów 2-keto-heksonowych lub ich soli

1

Przedmiotem wynalazku jest periodyczny sposób otrzymywania kwasów 2-keto-heksonowych lub ich soli przez utlenienie 2-keto-heksoz niejonowymi utleniaczami i w obecności katalizatorów z następującym wydzielaniem produktów reakcji. Niektóre z tych substancji mają zastosowanie jako bezpośrednie półprodukty w syntezie kwasu 1-askorbinowego zwanego witaminum C.

Znany jest sposób otrzymywania kwasów 2-keto-heksonowych np. kwasu 2-keto-1-gulonowego z odpowiednich 2-keto-heksoz np. z 1-sorbozy przez utlenianie powietrzem jej wodnych roztworów w obecności katalizatora platynowego lub palladowego albo też w obecności dużych ilości soli miedzi. W pierwszych dwóch przypadkach wydajność produktu wynosi około 50%, w trzecim przypadku wydajność jest mała gdyż równocześnie powstają znaczne ilości sorbosonu. Wydzielanie i oczyszczanie produktów reakcji jest kłopotliwe, co również stanowi przeszkodę dla ich przemysłowego stosowania.

Sposób według wynalazku umożliwia uzyskanie wysokiej wydajności materiałowej, przekraczającej 90% teorii, przy czym cechuje go prosty proces wydzielania czystego produktu reakcji.

Wynalazek polega na periodycznym utlenianiu ketoheksoz w środowisku zbliżonym do obojętnego chemicznie, za pomocą znanych utleniaczy niejonowych takich jak np. ozon, tlen, powietrze ozonizowane, powietrze zwykłe lub nadtlenki organiczne

2

w obecności znanych katalizatorów lub bez nich, w obecności żywicy anionowymiennej w postaci wodorotlenowej lub węglanowej użytej w takiej ilości aby mogła wiązać in statu nascendi cały powstający kwas 2-keto-heksonowy.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że powstający początkowo w reakcji utleniania kwas 2-keto-heksonowy ulega w dalszym okresie oksydacywnemu rozkładowi, chociaż w roztworze obecna jest jeszcze nieprzereagowana keto-heksoza, co świadczy o tym, że kwasy 2-keto-heksonowe są silniejszymi reduktorami niż ketoheksozy. Ponadto stwierdzono, że kwasy 2-keto-heksonowe związane z żywicą anionowymienną ulegają znacznie trudniej reakcji destrukcyjnego utleniania za pomocą niejonowych utleniaczy, niż rozpuszczone w środowisku reakcyjnym ketoheksozy.

Aby więc cała ketoheksoza mogła przereagować do kwasu 2-keto-heksonowego należy wiązać produkt w miarę jego powstawania za pomocą anionitu. W tym celu przed zapoczątkowaniem się reakcji wprowadza się do roztworu uaktywniony anionit w ilości równoważnikowo nie mniejszej od ilości obecnej w środowisku reakcyjnym ketoheksozy. Następnie wprowadza się utleniacz mieszając starannie zawiesinę. Po przereagowaniu całej ketoheksozy oddziela się złożone anionitowe, z którego wypiera się związany z nim kwas 2-keto-heksonowy w znany sposób przez eluację żywicy anionitowej roztworem kwasu mineralnego, korzystnie

o stężeniu 0,5—1,5 N, lub roztworem wodorotlenku amonu, sodu lub potasu zwłaszcza o stężeniu 0,3—1,0 N. W pierwszym przypadku uzyskuje się wodny roztwór kwasu 2-keto-heksonowego, w drugim przypadku otrzymuje się roztwór soli amonowej, sodowej lub potasowej. Roztwory te można w znany sposób odparować uzyskując krystaliczne sole lub kwasy, albo też można je bezpośrednio przeprowadzić znanym sposobem w kwas askorbinowy.

Wytwarzanie kwasów 2-keto-heksonowych zwłaszcza kwasu 2-keto-1-gulonowego przez utlenienie wodnych roztworów keto-heksoz zwłaszcza 1-sorbozy sposobem według wynalazku wyjaśnia bliżej przykładowe omówienie prowadzenia procesu w urządzeniu przedstawionym na rysunku.

Do reaktora 1 w którym znajduje się anionit 4 mocno lub średnio zasadowy w formie wodorotlenowej lub węglanowej wprowadza się od góry wodny roztwór 1-sorbozy korzystnie o stężeniu 5—20% wagowych, ażeby ilość równoważników chemicznych sorbozy była nie większa od roboczej pojemności wymiennej znajdującego się w reaktorze anionitu 4, po czym wprowadza się katalizator platynowy lub miedziowy. O ile katalizator posiada charakter jonowy to wprowadza się dla niego dodatkową ilość anionitu.

Następnie z pomocą płaszcza grzebnego 3 ogrzewa się wsad reaktora do temperatury 30—70°C, zależnej zresztą od stosowanych utleniaczy i katalizatorów, po czym wprowadza utleniacz. Jeżeli utleniaczem jest czynnik gazowy np. tlen gazowy lub powietrze, to wprowadza się go od dołu reaktora wlotem 5, przewodem 6 z pomocą dmuchawy 7. Jeżeli utleniacz jest cieczą o charakterze niejonowym to wprowadza się go sukcesywnie do reaktora od góry z jednego ze zbiorników podawczych 8, a równocześnie przez cały czas przebiegu utleniania doprowadza się od dołu reaktora wlotem 5 przewodem 6 za pomocą dmuchawy 7 powietrze, które powoduje dokładne wymieszanie mieszaniny reakcyjnej.

W przypadku, gdy wprowadzane powietrze spełnia jedynie rolę miesznika, wprowadza się go w ilości znacznie mniejszej niż wtedy gdy jest utle-

niaczem. Ilość powietrza w obu przypadkach wynika w przybliżeniu z aktualnego czasu trwania reakcji.

W miarę przebiegu reakcji utleniania 1-sorboza przechodzi w kwas 2-keto-1-gulonowy, który łączy się z żywicą anionitową, opuszczając fazę wodną. Koncentracja 1-sorbozy w roztworze maleje więc stopniowo do zera. Gdy to nastąpi, przerywa się dopływ powietrza, przy czym żywica jonowymien-
na opada na przegrodę filtracyjną 2.

Wtedy wypuszcza się pozostałą w reaktorze ciecz wylotową 5 do jednego z odbieralników 9 po czym z jednego ze zbiorników dozujących 8, wprowadza się do reaktora 0,5—1,5 normalny roztwór kwasu mineralnego korzystnie kwasu solnego, odbierając w jednym ze zbiorników 9, 10—30%-owy roztwór kwasu 2-keto-1-gulonowego. Zamiast kwasu mineralnego można wprowadzać np. 0,3—1,1 normalny roztwór wodorotlenku amonu, sodu lub potasu uzyskując w odbieralniku roztwór odpowiednich soli kwasu 2-keto-1-gulonowego o stężeniu od 0,5—2,5%. W tym drugim przypadku złoża jonitowe zostaje równocześnie uaktywnione, a reaktor jest gotowy do przyjęcia następnej szarży produkcyjnej. Wypieranie produktu ze złoża jonitowego z następującym uaktywnieniem przeprowadza się szczególnie korzystnie, gdy zastosuje się znany proces sorpcyjny charakteryzujący się międzyoperacyjną ewakuacją przestrzeni międzyziarnistej jonitu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kwasów 2-keto-heksonowych lub ich soli przez utlenienie wodnych roztworów ketoheksoz znanymi niejonowymi utleniaczami **znamienny tym**, że reakcję utleniania prowadzi się w obecności wymienniacza anionowego w postaci wodorotlenowej lub węglanowej w ilości równoważnikowo nie mniejszej od ilości ketoheksozy obecnej w środowisku reakcyjnym, przy czym anionit wiąże in statu nascendi powstający kwas 2-keto-heksonowy, który następnie wypiera się z anionitu w znany sposób za pomocą kwasu mineralnego lub roztworu wodnego wodorotlenku amonu, sodu lub potasu.

