



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

225 491

(11) (B 1)

(51) Int. Cl. B 01 J 23/44,
C 07 C 59/185

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno 24 05 82

(21) PV 3799 - 82

(40) Zveřejněno 24 06 83

(45) Vydáno 15 04 85

(75)

Autor vynálezu

CVENGROŠOVÁ ZUZANA ing. CSc.,

HRONEC MILAN ing. CSc.,

ŠTOLCOVÁ MAGDA doc. ing. CSc.,

ILAVSKÝ JÁN doc. ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob zvýšenia aktivity a životnosti Pd/C katalyzátorov používaných pri oxidácii 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbozy na 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - 2 - keto - L - glukónovú kyselinu

Vynález sa týka spôsobu zvýšenia aktivity a životnosti Pd/C katalyzátorov používaných pri oxidácii 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy na 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - 2 - keto - L glukónovú kyselinu.

DAS je medziproduktom pri výrobe kyseliny askorbovej, ktorá sa v súčasnej dobe vyrába Reichsteinovou syntézou. Dôležitým krokom syntézy je oxidácia 2,3 : 2,4 diizopropylidén - L - sorbózy na 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - 2 - keto - L - glukónovú kyselinu. Technologicky je najlepšie zvládnutá oxidácia chlórnanom sodným. Nevýhodou tohoto postupu je však vznik veľkého množstva odpadných solí. Perspektívnou metódou, ktorá však nedosahuje úroveň chlórnanovej metódy, je oxidácia v prostredí NaBr - NaOBr. Vhodnou metódou a z ekologického hľadiska najvýhodnejšou je priama oxidácia 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy vzduchom za katalýzy kovov podskupiny platiny nanesených na nosiči, ktorým je najčastejšie aktívne uhlie /Belg. pat. 851 804/. Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 80 až 135 °C, parciálnom tlaku kyslíka 2 až 100 kPa a pri pH vodného roztoku vyššom ako 7,5.

Pri katalytickej oxidácii 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy je aktivita katalyzátora určovaná spôsobom prípravy, druhom použitého nosiča akovu podskupiny platiny.

Dôležitým činiteľom, ovplyvňujúcim priebeh reakcie, je tiež koncentrácia kyslíka v reakčnom prostredí. Množstvo kyslíka privedené do reakčnej zmesi nemá byť vo veľkom prebytku vzhľadom k množstvu kyslíka, ktoré spotrebuje organický substrát. V opačnom prípade sa katalyzátor nenatne dezaktivuje. Ďalším faktorom je počiatočná koncentrácia používanej zásady a 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy, ktorú treba voliť tak, aby pri reakčnej teplote nedošlo k vysoľovaniu týchto látok na povrchu katalyzátora, a tým k jeho čiastočnej dezaktivácii. Aktivitu katalyzátora výrazne ovplyvňuje aj čistota východiskovej 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy môže obsahovať sírne a dusíkaté látky z predchádzajúcich reakčných stupňov, a to z biologickej oxidácie - D-sorbitolu na L-sorbózu a acetonizácie, t.j. prevedenia L-sorbózy na 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózu. Tieto prímеси sú jedni katalyzátorov zo skupiny kovov platiny a znižujú ich aktivitu a životnosť..

Podľa doteraz známych postupov je možno 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L-sorbózu čistiť viacnásobnou kryštalizáciou z rôznych organických rozpúšťadiel, napríklad metanolu, acetónu, benzénu a petroléteru. Nevýhodou tohoto postupu je vysoká spotreba organických rozpúšťadiel, náročnosť z hľadiska spotreby energie pri príprave nasýtených roztokov pri zvýšených teplotách, navyše rekryštalizácia 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy je časovo náročný proces, pretože DAS, podobne ako ostatné cukry, kryštalizuje z nasýtených roztokov veľmi obtiažne. Ďalšou nevýhodou je fakt, že nečistoty prítomné v nej sa čiastočne prenášajú z jedného kryštalizačného stupňa do druhého a 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy vyhovujúcej čistoty, ktorá je potrebná pre proces katalytickej oxidácie, možno získať len viacnásobnou

sobným opakovaním čistenia. Je to však spojedné s vysokými stratami 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy, ktorá ostáva v matečných lúhoch a nedostatočným čistením sa zároveň znižuje aktivita a životnosť používaných katalyzátorov na báze paládia, respektíve platiny.

Ako sme zistili, zvýšiť aktivitu a životnosť katalyzátorov pri oxidácii 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy molekulovým kyslíkom, prebiehajúcej vo vodných roztokoch obsahujúcich zásadité látky v takých množstvách, aby sa v priebehu celej reakcie udržalo pH vyššie ako 8 a katalyzovanej paládiom obvykle nanesenom na inertnom nosiči, je možné spôsobom podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že na reakciu sa použije 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbóza alebo jej roztok, ktoré sú prečistené použitím aktívneho uhlia ako adsorbenta katalytických jedov.

Na adsorbné čistenie 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy je možné použiť rozličné typy aktívneho uhlia, vhodné s čo najväčšími povrchmi. Proces čistenia sa môže uskutočniť použitím adsorbčných kolón naplnených granulovaným aktívnym uhlím vhodného zrnienia, alebo suspendovaním aktívneho uhlia v roztoku 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy a jeho následným odstránením filtráciou. Veľkosťou adsorbérov, alebo množstvo aktívneho uhlia vzhľadom k množstvu, sú dané obsahom nečistôt v spracováwanej 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy. Straty čistením sú veľmi nízke. Takto prečistená alebo jej roztok, sa môže priamo použiť na katalytickú oxidáciu. Odstránením katalytických jedov sa zvyšuje aktivita a životnosť paládiových typov katalyzátorov.

Vynález je bližšie objasnený na uvedených príkladoch.

Príklad 1

Oxidácia 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy na 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - 2 - keto - L - glukónovú kyselinu vzduchom sa uskutočnila v 250 ml miešanom, poloprietokovom reaktore z titánovej ocele. Reakčná zmes sa miešala vrtulovým miešadlom s 2 000 ot.mín.⁻¹. Reaktor sa zohrieval príklopnými elektrickými blokmi a teplota reakčnej zmesi sa snímala platínovým odporovým čidlom vloženým v termojímke v reakčnej nádobe a regulovala tranzistorovým regulátorom TRS 12. Tlak v reaktore sa kontroloval tlakomerom a prietok oxidáčného plynu kalibrovaným rotametrom. Vzduch sa do reakčnej zmesi privádzal kapilárrou siahajúcou na dno reaktora.

Do reaktora sa navážilo 15 g technickej DAS o čistote 97,1 % hm. /stanovené plynovou chromatografiou metódou vnútorného štandardu/, 150 ml deionizovanej vody, 1,5 g katalyzátora obsahujúceho 5 % Pd na aktívnom uhlí s merným povrchom 1 265 m².g⁻¹ a 3,02 g Na OH. Po natlakovaní reaktora vzduchom na 0,35 MPa a nastavení prietoku vzduchu na 20 cm³.min.⁻¹ sa reakčná zmes vyhriala na teplotu 130 °C a intenzívne miešala. Priebeh reakcie sa kontroloval v pravidelných intervaloch analýzou obsahu kyslíka v odplyne. Po zastavení spotreby kyslíka sa reakcia ukončila.

Obsah 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - 2-keto - L- glukónovej kyseliny a nezreagovanej 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy sa analyzoval plynovou chromatografiou po ich prevedení na prchavejšie metylderiváty diazometánom. Pracovalo sa metódou vnútorného štandardu. Reakčný produkt, získaný za uvedených podmienok po 5,5 hodinách oxidácie, obsahoval 65,6 % hm. 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - 2 - keto - L-glukónovej kyseliny a 33,2 % nezreagovanej 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy.

Príklad 2

Pracovný postup, použité množstvá reakčných zložiek a podmienky boli rovnaké ako v príklade 1, ale 2,3 : 4,6 - diizo-

propylidén - L- sorbónu sa pred reakciou vyčistila tak, že k 15 g technickej látky v 100 ml dionizovanej vody sa pridalo 1,75 g aktívneho uhlia kolerezu k_1 s merným povrchom 1 265 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Filtráciou získaný roztok 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy sa priamo použil na oxidáciu. Reakčný produkt po 7 hodinách oxidácie obsahoval 97,2 hm. 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - 2 - keto - L - glukónovej kyseliny a 2,3 % nezreagovanej 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy.

Príklad 3

Pracovný postup, použité množstvá reakčných zložiek a podmienky boli rovnaké ako v príklade 1, ale na reakciu sa použila 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L-sorbóza čistená trojnásobnou kryštalizáciou z metanolu. Reakčný produkt po 7,5 hodinách oxidácie obsahoval 90,0 % hm. 2,5 : 4,6 - diizopropylidén - 2-keto - L-glukónovej kyseliny a 9,4 % nezreagovanej 2,3 : 4,6 - diizopropylidén-L-sorbózy.

Príklad 4

Pracovný postup, použité množstvá reakčných zložiek a podmienky rovnaké ako v príklade 1, ale na reakciu sa použila 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbóza čistená trojnásobnou kryštalizáciou z benzénu. Reakčný produkt po 7,5 hodinách oxidácie obsahoval 88,2 % hm. 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - 2- keto - L-glukónovú kyselinu a 11,6 % nezreagovanej 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L-sorbózy.

Príklad 5

Pracovný postup, použité množstvá reakčných zložiek a podmienky boli rovnaké ako v príklade 1, len na reakciu sa

6

použila 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L-sorbóza čistená
na aktívnom uhlí DB-1 s merným povrchom 1 099 m².g⁻¹.
Reakcia sa katalyzovala použitím katalyzátora izolovaného
z reakčnej zmesi z príkladu 2. Oxidáciou, ktorá trvala 7
hodín, vzniklo 98,5 % hm. 2,3 : 4,6 - diizopropylidén- 2-
keto - L - glukónovej kyseliny.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob zvýšenia aktivity a životnosti Pd/C katalyzátorov používaných pri oxidácii 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L - sorbózy na 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - 2 - keto - L - glukónovú kyselinu v sodných roztokoch obsahujúcich zásady vyznačujúci sa tým, že na oxidáciu sa použije 2,3 : 4,6 - diizopropylidén - L-sorbóza alebo jej roztok, ktoré sú prečistené použitím aktívneho uhlia ako adsorbenta katalytických jedov.