

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96121527.5

[45] 授权公告日 2002 年 3 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1081188C

[22] 申请日 1996. 12. 12 [24] 颁证日 2002. 3. 20
[21] 申请号 96121527.5
[30] 优先权
[32] 1995. 12. 14 [33] CH [31] 3540/95
[73] 专利权人 弗·哈夫曼－拉罗切有限公司
地址 瑞士巴塞尔
[72] 发明人 J·维茨
[56] 参考文献

CN86104638	1987. 2. 4	C07D307/62
JP57024396	1982. 2. 8	C07D307/62
US4767870	1988. 8. 1	C07D307/62
US4781809	1988. 11. 1	B01D61/44

审查员 吴顺华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 5 页

[54] 发明名称 抗坏血酸的制备方法

[57] 摘要

一种由抗坏血酸盐制备抗坏血酸的方法,其特征在
于使溶于水 的抗坏血酸盐例如抗坏血酸钠在场作用下
经离子选择性膜解离成抗 坏血酸根离子和阳离子,且阳
离子与后者彼此空间分隔,同时还生成 了质子和氢氧根
离子,游离的抗坏血酸根离子与质子制备成抗坏血 酸
盐,与此相空间分隔,还由阳离子和氢氧根离子制备了相
应的氢氧 化物,例如氢氧化钠。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

- 1、一种由抗坏血酸盐制备抗坏血酸的方法，其特征在于使溶于水的抗坏血酸盐在电场作用下经离子选择性膜解离成抗坏血酸根离子和阳离子，且阳离子与后者彼此空间分隔，同时还生成了质子和氢氧根离子，游离的抗坏血酸根离子与质子制备成抗坏血酸，与此相空间分隔，还由阳离子和氢氧根离子制备了相应的氢氧化物。
- 2、权利要求 1 的方法，其特征在于所用的抗坏血酸盐是抗坏血酸钠。
- 3、权利要求 1 的方法，其特征在于抗坏血酸盐溶液的浓度占溶液的 15—45%重量百分比。
- 4、权利要求 2 的方法，其特征在于抗坏血酸盐溶液的浓度占溶液的 15—45% 的重量百分比。
- 5、权利要求 3 的方法，其特征在于抗坏血酸盐溶液的浓度占溶液的 25—35% 重量百分比。
- 6、权利要求 4 的方法，其特征在于抗坏血酸盐溶液的浓度占溶液的 25—35% 重量百分比。
- 7、权利要求 2-6 中任一个的方法，其特征在于经偶极性膜使发生了电感应的水解离释放出质子和氢氧根离子，它们与抗坏血酸根离子和钠离子反应分别形成彼此在空间分隔的抗坏血酸和氢氧化钠。
- 8、权利要求 7 的方法，其特征在于它按如下方式实施，即采用复合三槽体系，三槽包括彼此相连的碱槽、抗坏血酸钠槽和抗坏血酸槽，每套三槽间均加装有电极对。
- 9、权利要求 2-6 中任一个的方法，其特征在于经偶极性膜使发生了电感应的水解离释放出的质子代替了抗坏血酸钠水溶液中的钠离子，钠离子在电场作用下经阳离子交换膜移入相邻区域，并与由偶极性膜产生的氢氧根离子反应形成氢氧化钠。
- 10、权利要求 9 的方法，其特征在于它按如下方式实施，即采用复合两槽体系，两槽包括彼此相连的碱槽和抗坏血酸槽，每套两槽间均加装有电极对。

11、权利要求 2-6 中任一个的方法，其特征在于抗坏血酸钠水溶液中的钠离子被由偶极电极释放出的质子代替，且钠离子与偶极电极释放出的氢氧根离子在由阳离子交换膜分隔的槽中反应形成氢氧化钠。

12、权利要求 11 的方法，其特征在于它按如下方式实施，即采用复合三槽体系，三槽包括彼此相连的碱槽、抗坏血酸槽和酸槽，每套三槽间均加装有单极电极对。

说明书

抗坏血酸的制造方法

本发明涉及由抗坏血酸盐制备抗坏血酸(维生素 C)的电物理方法。

在本发明的方法中,溶于水中的抗坏血酸盐(优选抗坏血酸钠)在电场作用下解离成相应的阳离子(一般指相反离子),例如钠离子(Na^+),以及抗坏血酸根离子(Asc^-),它们以空间分隔的方式分别聚集于带有离子选择性膜的酸和碱的分隔槽(盐室)中。在酸分隔槽中,抗坏血酸根离子与质子(H^+)结合发生离子反应形成抗坏血酸(HAsc),而相反离子(M^+)同样在碱分隔槽中与氢氧根离子结合得到相应的碱,它是离子反应的第二种产物。然后所得的抗坏血酸水溶液和碱的水溶液(氢氧化物溶液)可分别从进行电物理方法的设备中被除去。与主产物抗坏血酸一起得到的副产物 MOH ,作为本发明的方法的所得的一种产物,其本身是一种有用的原料,并可在别处使用。另外,根据离子选择性膜和所采用的电极的不同,本方法具有不同的具体实施方式,质子一般可经两种不同方法获得:

- a)经偶极性膜使发生了电感应的水解离,这种方法是电渗析,和
- b)在单极或偶极电极进行电解。

因此,本发明涉及以抗坏血酸盐(优选抗坏血酸钠)作为起始原料制备抗坏血酸的方法,其特征在于使溶于水的抗坏血酸盐在电场作用下,经离子选择性膜解离成抗坏血酸根离子和阳离子,且后者与前者彼此空间分隔;同时还生成了质子和氢氧根离子,游离的抗坏血酸根离子与质子制备成抗坏血酸,与此相空间分隔,还由阳离子和氢氧根离子制备了相应的氢氧化物。由该方法制备抗坏血酸,如需要,和该氢氧化物可从相应的水溶液中分离。

如上所述,本发明的方法可被认为是通过电渗析或电解的方式进行的。

经单极性或偶极性膜进行的电渗析和经单极或偶极电极进行的

电解都是已知的。例如,在 PCT 专利公开 WO 92/11080 中详细描述了电渗析经由单极性和/或偶极性膜得到有机酸的用途。但所说的专利公开说明书中仅仅涉及羧酸盐,特别是碱金属甲酸盐(甲酸钠)和碱金属乙酸盐。另外,在德国专利公开 3621781 中描述了通过电渗析进行的抗坏血酸的纯化。在该专利公开说明书中,是从抗坏血酸中将盐除去,当该盐在抗坏血酸中是酸式重排时是通过中和形成的,而当其是碱式重排时,则是由于加入酸而从抗坏血酸钠中游离出来而形成的。但在这两种情况下,在得到抗坏血酸的同时也得到盐。

与现有技术相比,本发明的方法不仅可以生产抗坏血酸,还可以生产在空间上分隔开的相应的氢氧化物例如氢氧化钠。另外,在实施本发明的方法时不会形成盐。

迄今为止,在工业规模生产中采用离子交换树脂将抗坏血酸钠转化成抗坏血酸。在该方法中,钠离子与交换树脂中的质子交换,从而使抗坏血酸从其盐中游离出来。当树脂的交换能力耗尽时,需采用过量(非化学计量方式)的酸使其再生。在该方法中,形成随后需中和和处置的废物酸性盐溶液,结果造成支出和成本的增加。

在此所述的本发明的优点在于将抗坏血酸盐(优选抗坏血酸钠)转化成抗坏血酸时不必采用其它化学品。另外,所得的副产物氢氧化物可在别处用作有用的原料。

本发明的方法的特征在于将阳离子[例如钠离子(Na^+)]和抗坏血酸离子(Asc^-) 在空间上彼此分隔,同时所述方法的具体实施方案所图所示,其中 A 是(单极性)阴离子交换膜, B 是偶极性膜, 且 K 是阳离子交换膜:

图 1 说明:在三槽体系内使用双极性膜通过电渗析由抗坏血酸钠制备抗坏血酸。

图 2 说明:在两槽体系内使用偶极性膜通过电渗析由抗坏血酸钠制备抗坏血酸。

图 3 说明:在三槽体系内使用单极电极通过电解由抗坏血酸钠制备抗坏血酸。

图 4 说明:在三槽体系内使用单极性膜和偶极电极(BE)通过电

解由抗坏血酸钠制备抗坏血酸。

图 5 说明:将图 1 所述的状态(a)排列成复合三槽系统。

图 6 说明:将图 2 所述的状态 a)排列成复合两槽系统。

图 7 说明:将图 4 所述的状态 b)排列成复合三槽系统。

可在三槽体系(图 1)或两槽体系(图 2)内采用极性膜进行电渗析。

如在电极上产生质子,则应采用三槽体系(图 3、图 4)。

可在图 1,2 和 4 所示的复合三槽体系或两槽体系间加入电极对,如图 5、6 和 7 所示。

下面将参考上述图 1—7 详细说明本发明。图 1:在三槽体系内使用偶极性膜通过电渗析由抗坏血酸钠制备抗坏血酸。

抗坏血酸钠溶液流入槽 2 中,在电场作用下钠离子和抗坏血酸根离子从槽 2 中移出,并通过离子选择性膜使其彼此空间分隔。在本方法中,钠离子通过阳离子交换膜移向阴极,从而进入碱区域 1,并与由偶极性膜产生的氢氧根离子反应形成氢氧化钠。抗坏血酸根离子通过阴离子交换膜移向阳极,并进入酸区域 3,与由偶极性膜产生的质子反应形成抗坏血酸。盐溶液流入电极循环系统(槽 4 和 5)。

如图 5,可在任意多个三槽系统(碱,抗坏血酸钠、抗坏血酸)之间加入电极对。

图 2:在两槽体系内使用偶极性膜通过电渗析由抗坏血酸钠制备抗坏血酸。

抗坏血酸钠溶液流入槽 2 中,在电场作用下钠离子从槽 1 中移出。由于每个移出的钠离子均被偶极性膜所产生的质子代替,从而保持了槽 1 中的电中性。

在该方法中,钠离子通过阳离子交换膜移向阴极,从而进入碱区域 2,并与由偶极性膜产生的氢氧根离子反应形成氢氧化钠。抗坏血酸根离子在酸区域 1 中与由偶极性膜产生的质子反应形成抗坏血酸。氢氧化钠溶液或盐溶液分别流入电极循环系统(槽 3 和槽 4)。

如图 6,可在任意多个两槽系统(碱,抗坏血酸)之间加入电极

对。

图 3: 在三槽体系内使用单极电极通过电解由抗坏血酸钠制备抗坏血酸。

抗坏血酸钠溶液流入槽 3 中, 在电场作用下钠离子从槽 3 中解离出来。由于每个解离出的钠离子均被由阴极区域 5 产生的质子代替, 从而保持了槽 3 中的电中性。在该方法中, 钠离子通过阳离子交换膜移向阴极, 从而进入碱区域 4, 并与由阴极产生的氢氧根离子反应形成氢氧化钠。抗坏血酸根离子在酸区域 3 中与由阳极产生的质子反应形成抗坏血酸。所产生的碱流入阴极循环系统(槽 4), 酸(如硫酸)流入阳极循环系统(槽 5)。

图 4: 在三槽体系内使用单极性膜和偶极电极通过电解由抗坏血酸盐制备抗坏血酸。

抗坏血酸钠溶液流入槽 3 中, 在电场作用下钠离子从槽 3 中解离出来。由于每个解离出的钠离子均被由偶极电极的阳极或由区域 5 中单极电极所产生的质子代替, 从而保持了槽 3 中的电中性。在该方法中, 所产生的质子在电场作用下通过阳离子交换膜进入酸槽 3 中。钠离子通过阳离子交换膜移向阴极, 从而进入碱区域 4, 并与由偶极电极(BE)的阴极或单极电极产生的氢氧根离子反应形成氢氧化钠。抗坏血酸根离子在酸区域 3 中与由阳极产生的质子反应形成抗坏血酸。所产生的碱流入阴极循环系统(槽 4), 酸(如硫酸)流入阳极循环系统(槽 5)。

如图 7, 可在任意多个三槽系统(碱、抗坏血酸、酸)之间加入电极对。

在本发明范围内, 术语“抗坏血酸盐”除非特别限定为抗坏血酸钠, 均应特别理解为抗坏血酸的碱金属盐(M^+)或抗坏血酸叔铵盐(HNR_3^+)或抗坏血酸季铵盐(NR_4^+), 其中 M^+ 特别代表锂、钠或钾离子, 并且 HNR_3^+ 或 NR_4^+ 离子中的每个 R 均特别代表直链或支链烷基, 尤其是低级烷基, 例如 C_{1-4} 的烷基, 优选是甲基。优先采用的抗坏血酸盐是抗坏血酸钠。

本发明方法中所采用的抗坏血酸盐溶液的浓度一般占溶液的约

15—约 45% (重量百分比 W/W%), 优选约 25—约 35% (重量百分比 W/W%)。总之, 应根据阳离子的特性和其它实施条件(例如温度条件)选择抗坏血酸盐的浓度, 从而防止抗坏血酸盐从溶液中析出。

阴离子或阳离子交换膜(单极性膜)和偶极性膜均是本发明的方法所适用的离子选择性膜。阴离子选择性膜(即图中的“A”)一般是强、中性或弱碱性膜, 它能选择并透过一价阴离子, 但不能选择和透过一价阳离子。这种薄膜的实例是购自日本 Asahi Glass K. K. 的 Selemion®ASV, AMV, AAV 和 ASV 薄膜, 购自日本 Tokuyama Soda K. K. 的 Neosepta ACS 薄膜, 以及购自美国 Ionics Inc, Watertown, Mass, 的某些薄膜, 特别是购自该公司的 Ionics204—UZL—386 薄膜。阳离子交换薄膜(即图中的“K”)则是含有例如磷酸基团或磺酸基团的中性或强酸性膜, 它在所选用的 PH 值下具有选择透过性和低电阻。另外, 它可使一价阳离子通过, 而一价阴离子则不能。相应的实施例是 Tokuyama Soda K. K. 的 CMX 薄膜和 CMB 薄膜, Asahi-Glass K. K. 的 CMV 薄膜, 美国 DuPont de Nemours 提供的 Nafion® 110、324、350 和 450 薄膜以及在美国专利 4738 764(Chlanda 等人)中描述的阳离子交换膜。偶极性膜(即图中的“B”)具有阳离子(+)层和阴离子(-)层, 前者可透过一价阳离子, 后者可透过一价阴离子。而且阴离子不能透过阳离子层, 且阳离子不能透过阴离子层。偶极性膜的实例包括购自美国 WSI Technodogies Inc. St. Louis, Mo, 的 WSI 薄膜, 购自德国 FuMa—Tech 的 FBI 薄膜以及在美国专利 2829095、4024043、4082835 和 4116889 中描述的偶极性膜。

本发明方法中所采用的标准电流密度或电压应根据每种特定情况或许多其它特征而定, 如抗坏血酸盐水溶液的浓度、所采用的薄膜型号和数目以及它们的一般排列方式和尺寸参数(特别是槽厚度即薄膜间距), 以及实施该方法时的温度, 因此由于上述原因不易确定限定值。根据本发明已有研究的成果, 可以确定电流密度适于在约 50—约 200mA/cm²。在实施中通过测定抗坏血酸的产率来改变电流密度从而确定最佳实施方案是一种有效的方式。

由于抗坏血酸具有明显的热敏性,并且当温度在 40℃ 以上无显著升温的情况下就会开始分解,因此本发明的方法适于在温度低于 40℃ 的条件下进行,出于经济原因还应高于 10℃。该方法优选在 15℃ 至约 25℃ 的范围内进行。

另外,本发明的方法涉及一系列优选的实施方案,它们涉及在使用过程中所采用的薄膜和电极的特性和排列方式,例如当优选的抗坏血酸盐是钠盐时,确切地说:

(i) 本方法按如下方式实施:经偶极性膜使发生了电感应的水解离成质子和氢氧根离子,并与抗坏血酸根离子和钠离子反应分别形成彼此在空间分隔的抗坏血酸和氢氧化钠。该实施方案是电渗析法,可由上述的图 1 和 2(特别是图 5 和 6)以及相应的说明进行描述。本发明方法的该实施方案优选按如下方式实施,即如图 5 所示,采用复合的三槽体系,三槽包括彼此相连的碱槽、抗坏血酸钠槽和抗坏血酸槽,每套三槽间均加装有电极对。

(ii) 本方法按如下方式实施:经偶极性膜使发生了电感应的水解离释放出的质子代替了抗坏血酸钠水溶液中的钠离子,钠离子在电场作用下经阳离子交换膜移入相邻区域,并与由偶极性膜产生的氢氧根离子反应形成氢氧化钠。该实施方案也是电渗析法,可由上述图 2 以及相应的说明进行描述。本发明方法的该实施方案优选按如下方式实施,即如图 6 所示,采用复合的两槽体系,两槽包括彼此相连的碱槽和抗坏血酸槽,每套两槽间均加装有电极对。

(iii) 本方法按如下方式实施:抗坏血酸钠水溶液中的钠离子被由偶极电极释放出的质子代替,且钠离子与由偶极电极释放出的氢氧根离子在由阳离子交换膜分隔的槽中反应形成氢氧化钠。该实施方案是电解法,可由上述图 4 以及相应的说明进行描述。本发明方法的该实施方案优选按如下方式实施,即如图 7 所示,采用复合的三槽体系,三槽包括彼此相连的碱槽、抗坏血酸槽和酸槽,每套三槽间均加装有单极电极对。

通过以下实施例说明本发明:

实施例

电渗析法的实施:

将约 300g 抗坏血酸钠溶于去离子水中,最后得到约 30% (重量百分比 W/W%) 的抗坏血酸溶液。将该溶液转注入区域 1 中(见图 8)并在电流强度为 5A 下泵送循环(约 30l/h)。当产品区域的导电率降至约 1.7 至 2.2mS/cm 时开始进行转化。电极循环区域 2 采和 0.1 摩尔氢氧化钠溶液启动(约 40l/h)。氢氧化钠区域 3 启动时(约 20l/h)的导电率为 20mS/cm。区域 1 至 3 采用外置冷却循环系统进行冷却。

采用该方式可用粗抗坏血酸钠进行总共约 200 次电渗析,每次所用的抗坏血酸钠的量约为 270—350g。

当最终的导电率达到约 2mS/cm 时,中止电渗析,并将抗坏血酸水溶液(约 22—25% 重量百分比)从区域 1(容器)中移出并继续进行操作。

除去剩余的钠离子(约 500ppm)并经标准操作后,可以分离出根据上述逐一说明得到的抗坏血酸。

有关电渗析法组件的数据

采用购自 GOEMA 公司(Vaihingen/Enz, Germany)的商用组件进行电渗析。槽厚度为 2mm,并且该组件是由 4 对电解槽组装而成的,每槽的膜面积为 36cm^2 (总面积为 144cm^2)。其中,采用 CMX 薄膜(Tokuyama Soda Co. 日本)用作阳离子交换膜,并采用 FBI 薄膜(WSI Technologies Inc., St. Louis, Mo. 美国或 Fu—Ma—Tech, 德国)用作偶极性膜。电极采用的是混合金属氧化物电极。

其它数据:

电流强度:	5.0 安培(恒定)
电压:	28—44 伏特
膜面积:	144cm^2
产率:	120—128 克抗坏血酸/小时
回收率:	98.5—99.5% (相对于抗坏血酸盐)
剩余的 Na(在抗坏血酸中):	约 500ppm(平均值)

电流效率为 92—98%, 主要是 95%。

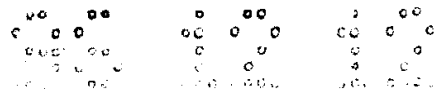


图 8 所示的是由抗坏血酸钠转化成抗坏血酸所进行的电渗析的设备。

图 8: 包含 4 对电解槽的电渗析单元。

图 8 说明: K: 阳离子交换膜

B: 偶极性膜

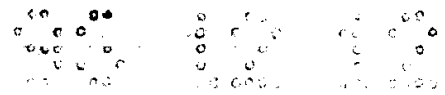
区域 1: 抗坏血酸钠(抗坏血酸)区域(产品区域)

区域 2: 电极循环区域($\sim 0.1 \text{ M NaOH}$)

区域 3: NaOH 区域(产品区域)

以下所示的是在抗坏血酸钠的电渗析法中测量值(电压, 导电率)对时间的函数的总表:

时间 [分]	电压 [V]	导电率 [mS/cm]
0	30.5	25.6
4	30.0	23.0
8	29.5	22.1
12	29.2	21.5
16	28.8	21.1
20	28.7	20.6
24	28.4	20.2
28	28.3	19.7
32	28.1	19.2
36	28.0	18.6
40	27.8	18.2
44	27.8	17.5
48	27.6	17.0
52	27.9	16.4
56	27.9	15.7
60	27.9	15.1
64	29.4	14.4
68	29.4	13.9
72	29.6	13.2
76	29.6	12.2
80	29.7	11.6
84	30.0	10.9
88	30.6	10.0
92	30.8	9.2
96	31.2	8.4



100	32.0	7.3
104	33.0	6.5
108	33.8	5.7
112	35.4	4.9
116	37.0	4.1
120	39.8	3.4
124	42.0	2.7
128	43.8	2.2
132	44.0	1.9
136	43.8	1.8

以下给出的是电渗析法的说明性曲线图。

对时间作电压和导电率的曲线：

说明书附图

图.1

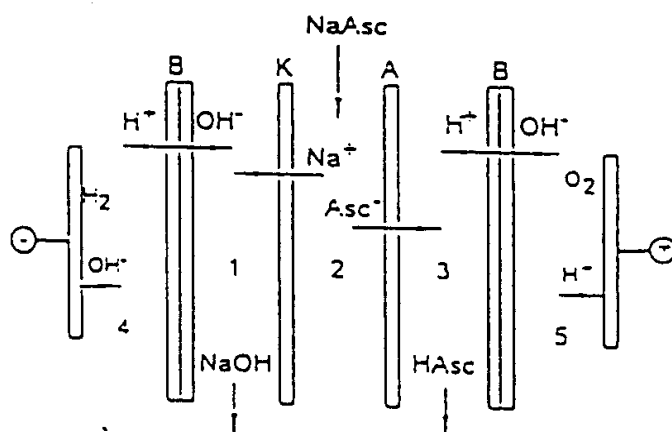


图.2

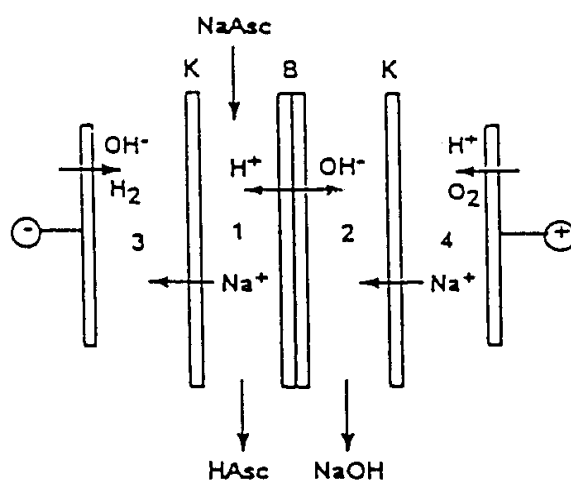


图.3

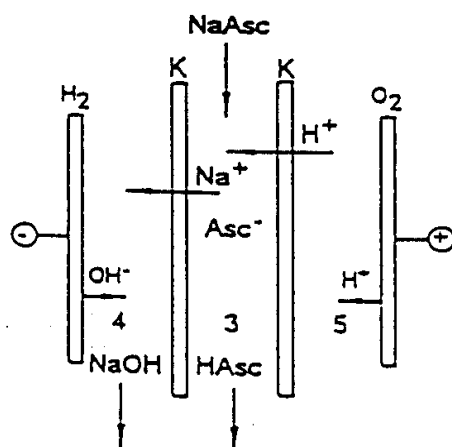
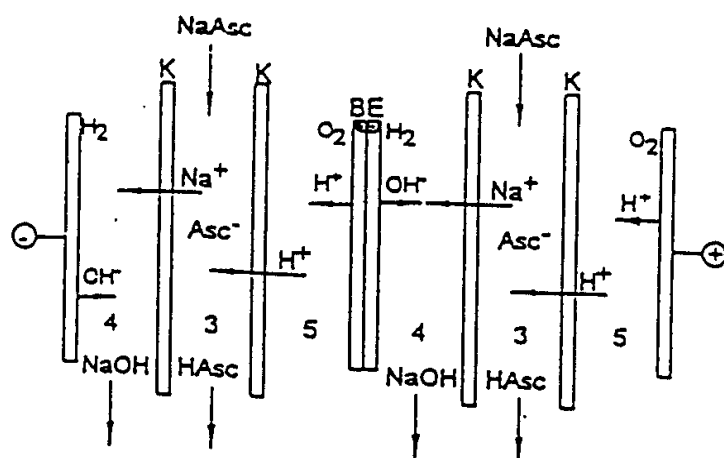


图.4



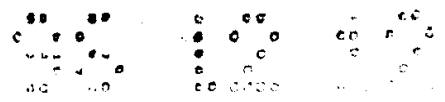


图.5

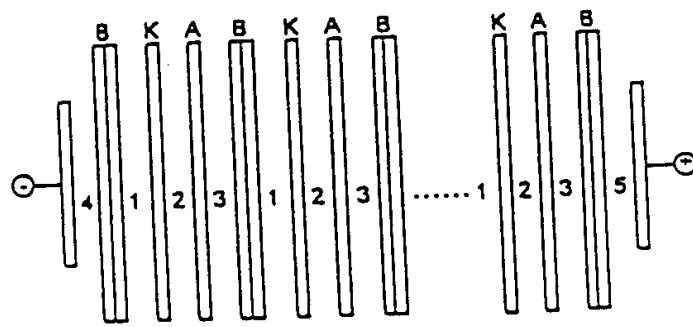


图.6

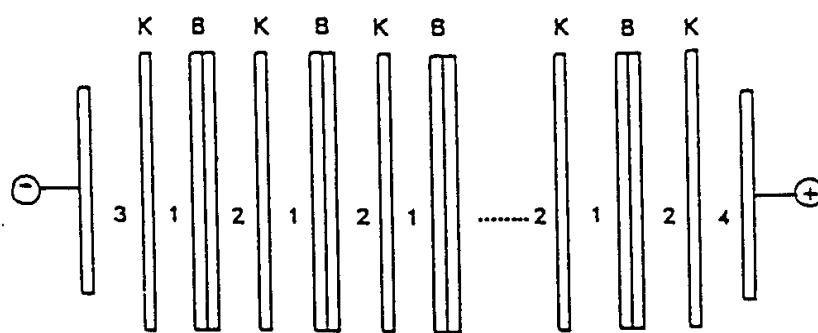


图.7

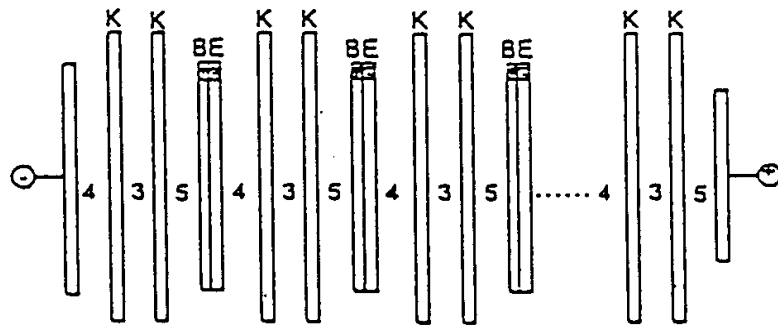


图.8

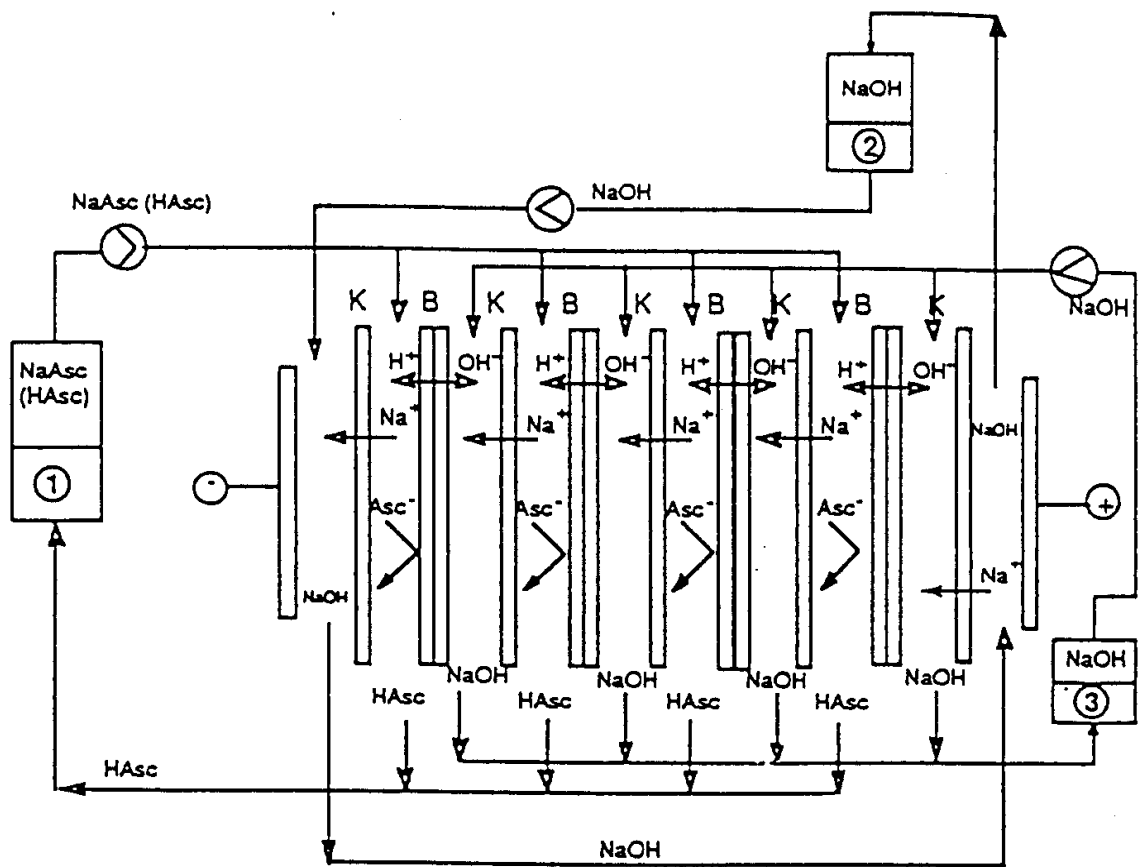


图.9

