

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 152723 B

(21) Patentansøgning nr.: 5476/73

(51) Int.Cl.⁴ C 07 C 31/18

(22) Indleveringsdag: 09 okt 1973

(41) Alm. tilgængelig: 11 apr 1974

(44) Fremlagt: 02 maj 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 10 okt 1972 US 296404

(71) Ansøger: *SOUMEN SOKERI OSAKEYHTIOE; Mannerheimintie 15; Helsinki 25, FI

(72) Opfinder: Gerald Myer *Jaffe; US, Peter Hans *Weinert; US

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af krystallinsk, praktisk taget xylosefri xylitol

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 2917390

DK 152723 B

0

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangs-
måde til fremstilling af praktisk taget ren xylitol ved
fraktioneret krystallisation af en vandholdig reaktions-
blanding, i hvilken xylitolen er dannet ved reduktion af
5 xylose.

I de seneste år er der udviklet en lang række
fremgangsmåder til fremstilling af xylitol. Disse frem-
gangsmåder har indbefattet ekstrahering af xylose fra
i naturen forekommende hemicelluloseplantemateriale og
10 påfølgende reduktion af xylosen til xylitol.

Hemicellulosemateriale, såsom majscolber, majs,
bomuldsfrøhylstre og -skaller, solsikkefrøhylstre, hav-
reavner, jordnøddeskaller, risskaller og -hylstre samt
bagasse, især havreavner, har vist sig særlig egnede
15 som kilder til xylose. Ekstraktion af xylose fra sådant
hemicellulosemateriale gennemføres sædvanligvis ved et
eller flere hydrolysetrin efterfulgt af separering og
krystallisation af en xylose med høj renhed. Reduktion
af den derved dannede xylose til xylitol er blevet ud-
20 ført på gængs måde ved kemisk eller katalytisk reduktion
i en vandig opløsning.

Tilbage har imidlertid stået et problem af stor
betydning, nemlig hvorledes man tilvejebringer praktisk
taget ren xylitol ud fra den vandige opløsning, i hvil-
25 ken reduktionen af xylosen gennemføres. I den form, i
hvilken xylitolen dannes i den vandholdige reaktionsblan-
ding, er xylitolen, som findes i en koncentration på
ca. 30 vægtprocent af blandingen, blevet blandet med små
mængder ureduceret xylose samt andre resterende urenhe-
30 der fra hemicellulosematerialet, såsom polysaccharider.
Det er betegnende, at den uomsatte xylose, der sædvan-
ligvis findes i en koncentration på ca. 0,3 - ca. 0,5 vægt-
procent, har optrådt som den alvorligste urenhed. Det
har vist sig, at negative fysiologiske virkninger hidrører
35 fra fodring af pattedyr med xylose; som eksempel på så-
danne negative fysiologiske virkninger kan man nævne
synsforstyrrelser. Af denne grund må xylitolen, der må

0

kunne anvendes af mennesker, kun indeholde en ubetydelig mængde xylose, dvs. ikke mere end ca. 0,10 vægtprocent.

5 Hidtil har man isoleret xylitol ved rensning af den vandholdige reaktionsblanding med ionbytterharpiks efterfulgt enten af inddampning af opløsningsmidlet, hvorved xylitolen bliver tilbage som rest, eller af fraktioneret krystallisation af xylitolen ud fra en alkohol/vand-blanding. Det har imidlertid vist sig, at isolering af xylitol ved inddampning giver et produkt, 10 der indeholder betydelige mængder ureduceret xylose. På den anden side fører isolering af praktisk taget ren xylitol ved fraktioneret krystallisation til en resterende alkohol/vand-blanding. Dette alkoholbiprodukt indeholder relativt store mængder xylose og xylitol samt 15 alkohol, og derfor har det været alt for værdifuldt til at blive direkte kasseret. Desuden har dette alkoholbiprodukt udgjort en potentielt anvendelig kilde til næringsmidler. Der kræves imidlertid kostbare fremgangsmåder til genvinding af alkoholen og omdannelsen af dette 20 biprodukt til et anvendeligt, dvs. alkoholfrit næringsmiddel. Følgelig er der behov for en fremgangsmåde til hurtig udvinding af praktisk taget ren xylitol fra den vandige reaktionsblanding, i hvilken den dannes, ved hvilken der tilvejebringes et anvendeligt xylose/xylitol- 25 -biprodukt, som ikke kræver yderligere behandling.

Den foreliggende opfindelse angår i overensstemmelse hermed en fremgangsmåde til fremstilling af krystallinsk, praktisk taget xylosefri xylitol indeholdende højst 0,05 vægtprocent xylose ud fra en vandig opløsning fremkommet ved hydrogenering af xylose og indeholdende 30 ca. 30 vægtprocent xylitol, ca. 0,3 - ca. 0,5 vægtprocent xylose og rest vand, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at

a) den vandige opløsning koncentrerer ved inddampning 35 ved en temperatur på ca. 30 - ca. 50°C under formindsket tryk til dannelsen af en opløsning indeholdende ca. 60 - ca. 75 vægtprocent xylitol, ca. 1 - ca. 5 vægtprocent xylose og rest vand,

0

- b) xylitolen krystalliseres fraktioneret fra opløsningen ved nedkøling af denne til en temperatur under 15°C ,
c) den krystalliserede xylitol skilles fra opløsningen,
d) moderluden opsamles og forenes med den følgende sats
5 hydrogeneret xyloseopløsning, og
e) den i trin d) fremkomne opløsning behandles ifølge trin a) til d).

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen udvindes xylitol, som indeholder højst 0,05% xylose i udbytter
10 på op til ca. 85%, fra den vandholdige reaktionsblanding, i hvilken xylitolen dannes ud fra xylose. Ved denne fremgangsmåde fås ligeledes et værdifuldt, vandholdigt biprodukt, der indeholder xylose og xylitol, og som direkte kan anvendes som foder til kreaturer.

15 Den ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen som udgangsmateriale anvendte blanding af xylose og xylitol kan fremstilles ved reduktion af xylose til xylitol. Denne reduktion af xylosen kan udføres på gængs måde i en vandig opløsning indeholdende 1-60 vægtprocent
20 xylose, fortrinsvis 25-40 vægtprocent xylose, ved hvilken mindst 95%, fortrinsvis ca. 99% af xylosen reduceres til xylitol. Ved gennemføringen af denne reduktion af xylose til xylitol til tilvejebringelse af en blanding indeholdende xylose og xylitol kan man udnytte en hvilken
25 som helst konventionel fremgangsmåde til reduktion af en aldehyd- eller ketongruppe i en vandig opløsning til en alkohol. Denne reduktion kan udføres kemisk eller katalytisk, f.eks. kemisk ved hjælp af natriumamalgam eller et komplekst metalhydrid, såsom lithiumborhydrid
30 eller natriumborhydrid. Man benytter fortrinsvis katalytisk reduktion ved hydrogenering med en ædelmetalkatalysator, såsom platin eller palladium. Særlig foretrukne katalysatorer er nikkelkatalysatorer, såsom Raney-nikkel.

35

0

Den katalytiske reduktion kan gennemføres under anvendelse af gængse hydrogeneringsbetingelser. Hverken temperatur, tryk eller pH-værdi er kritiske ved denne reaktion, og reaktionen kan passende udføres ved en temperatur på ca. 70 - ca. 120°C ved et hydrogentryk på ca. 10 - ca. 50 atmosfærer og en pH-værdi for vandopløsningen på ca. 3 - ca. 10. Hydrogeneringen udføres fortrinsvis ved et hydrogentryk på ca. 30 atmosfærer og ved en temperatur på ca. 85 - ca. 105°C. Hydrogeneringen forløber kvantitativt. Katalysatorsystemet, som er et fast materiale, kan uden vanskelighed fjernes fra den vandholdige reaktionsblanding, som indeholder xylitolen, ved gængse fremgangsmåder, såsom filtrering.

Den vandholdige xylose- og xylitolholdige blanding, der fås ved hydrogeneringen af xylosen, kan om ønsket renses ved hjælp af én eller flere ionbytterharpikser. Opløsningen kan f.eks. sendes gennem en masse af kationisk ionbytterharpiks og derefter om ønsket gennem en masse af anionisk ionbytterharpiks. Ved den her omhandlede fremgangsmåde kan man anvende en hvilken som helst gængs kationisk ionbytterharpiks, såsom kationisk ionbytterharpiks baseret på tværbunden polystyrensulfonsyre, f.eks. harpikser af polystyrensulfonsyretypen, og en hvilken som helst konventionel anionisk ionbytterharpiks, såsom en tværbunden polystyren indeholdende kvaternære ammoniumgrupper eller substituerede aminer. Når man lader hydrogeneringsreaktionsmediet passere successivt gennem en masse af kationisk ionbytterharpiks og derefter gennem en masse af anionisk ionbytterharpiks, fjernes alle medfølgende og resterende urenheder fra xylitolen. Efter ionbytterbehandlingen fås en farveløs vandig opløsning, som i hovedsagen indeholder xylose og xylitol.

Den vandholdige opløsning, som indeholder ca. 60 - ca. 75% xylitol, ca. 1 - ca. 5% xylose og rest vand, kan fås ved koncentreret af den vandholdige reaktionsblan-

35

0

ding, der dannes ved reduktionen af xylosen, og som eventuelt er blevet behandlet med én eller flere ionbytterharpikser. Koncentrationen af den xylose- og xylitolholdige reaktionsblanding gennemføres ved opvarmning under reduceret tryk ved en temperatur på ca. 30 - ca. 50°C til inddampning af vandet.

5

Ifølge den foreliggende opfindelse har det overraskende vist sig, at fraktioneret krystallisation af xylitol ud fra en vandig opløsning indeholdende ca. 60 - ca. 75% xylitol og ca. 1 - ca. 5% xylose, fører til krystallinsk xylitol, der indeholder mindre end 0,05% xylose. Det har yderligere vist sig, at man ved en xylitolkoncentration på ca. 68% får et maksimalt udbytte af xylitol, der praktisk taget ikke indeholder xylose.

10

15

Den fraktionerede krystallisation af xylitol kan ifølge opfindelsen gennemføres på gængs måde ved afkøling af opløsningen fra en udgangstemperatur, ved hvilken opløsningen er mættet med xylitol, til en lavere temperatur, ved hvilken xylitolen udfælder. Under denne krystallisation har det anvendte tryk og den anvendte temperatur ikke nogen kritisk betydning, og sædvanligvis anvender man som udgangstemperatur stuetemperatur (22°C) og atmosfæretryk. Krystallisationen gennemføres ved langsom afkøling af den vandige blanding til en temperatur, der er mindre end 15°C, særlig foretrukket er afkøling til ca. 0°C.

20

25

30

Den udfældede xylitol isoleres ved filtrering, udvaskning og tørring på gængs måde. Den resterende moderlud, som indeholder xylitol og xylose, cirkuleres til andre krystallisationstrin.

35

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man fremstille xylitol med en renhed på 99% og mere, hvilken xylitol ikke indeholder mere end 0,05% xylose. Udbyttet på op til ca. 85% kan tilvejebringes ved recirkulering af moderluden til de følgende portioner. De efter recir-

0

kuleringen resterende vandholdige moderludsbiprodukter indeholder xylose og xylitol, og de kan iblandes kreaturfoder.

I det følgende illustreres opfindelsen nærmere ved en række eksempler. Alle temperaturer er angivne i °C. "Amberlite[®] IR-120" er en kationbytterharpiks baseret på tværbunden polystyrensulfonsyre, fremstillet af Rohm & Haas, Philadelphia, Pa, USA. "Amberlite IRA-93" er en anionbytterharpiks baseret på tværbunden polystyrentertiærammonium, fremstillet af Rohm & Haas, Philadelphia, Pa, USA.

Eksempel 1

200 g tørrede havreavner med følgende sammensætning:

15	1. Vand	7,8%
	2. Faste materialer	92,2%
	a. Aske	5,4%
	b. Kulhydrater i polysaccharidform	
20	1) Arabinose	2,2%
	2) Xylose	21,5%
	3) Galactose	0,7%
	4) Glucose	2,4%
	5) Mannose	spor
25	6) Andre hemicelluloser og proteiner	8-10%

suspenderes i 800 ml af en 0,02 M vandig saltsyreopløsning. pH-værdien for denne suspension er 3,5. Suspensionen opvarmes i et lukket pyrexrør ved 120°C i en time. Derpå afkøles reaktionsblandingen til stuetemperatur, og det faste materiale frafiltreres. Det frafiltrerede faste materiale blandes derpå i 800 ml af en 0,175 M vandig saltsyreopløsning, i hvilken der fås en pH-værdi på 1,1. Denne blanding opvarmes i et lukket pyrexrør ved 120°C i en time. Derefter afkøles reaktionsblandingen til stuetemperatur, og det faste materiale frafiltreres. Det frafiltrerede faste materiale vaskes med vand, og vaskevandet kombineres med filtratet.

35

0
Filtratet deioniseres ved passage gennem en kolonne
indeholdende 110 ml "Amberlite[®] IRA-93" (i OH⁻-form).
Kolonnen vaskes to gange, hver gang med 50 ml vand
(deioniseret). De kombinerede eluater koncentrerer i
5
vakuüm til en sirup (vandindhold 10 vægtprocent). Til
denne sirup sættes 32 ml methanol. Den resterende blanding
afkøles til -10°C, hvorved xylose udfælder i kry-
stallinsk form. Det dannede krystallinske udfældede ma-
teriale filtreres, og krystallerne vaskes med 30 ml
10
methanol. Efter denne vaskning tørres krystallerne
i vakuüm, hvorved der fås et udbytte på 32,5 g xylose
(renhed: op til 96%).

Eksempel 2

15
15 g xylose (fremstillet ifølge eksempel 1) opløses
i 22,5 ml vand. Til denne opløsning sættes 3,0 g
Raney-nikkel-katalysator (vandig suspension indeholdende
op til 50 vægtprocent) og 0,015 g calciumcarbonat. Denne
blanding hydrogeneres i ca. 1,5 time ved en temperatur
20
på 100°C og ved et hydrogentryk på ca. 30 atmosfærer.
Derpå afkøles blandingen, og katalysatoren fraskilles.
Katalysatoren vaskes med deioniseret vand. Vaskevandet
kombineres med filtratet. Filtratet sendes gennem 4 ml
"Amberlite[®] IR-120" kationbytterharpiks (H⁺) og gennem
25
8 ml "Amberlite[®] IR-93" anionbytterharpiks (OH⁻). Kolonne-
rne vaskes med vand. Eluatet og vaskevæsken kombineres,
hvorved der fås en vandig opløsning indeholdende ca. 30
vægtprocent xylitol og ca. 0,3 - ca. 0,5 vægtprocent
xylose.

30

Eksempel 3

De vandige hydrogeneringsopløsninger fra hver
portion, der er fremstillet ifølge fremgangsmåden be-
skrevet i eksempel 2, og som indeholder xylose og xyli-
35
tol, koncentrerer til i alt 70 vægtprocent fast mate-
riale ved opvarmning ved 40°C. Den koncentrerede opløs-

0 ning afkøles derpå langsomt i mere end 2 timer til en
temperatur på 0-5°C. Den dannede xylitol, som udfæl-
des fra hver portion, filtreres, vaskes og tørres. Moder-
luden fra hver portion recirkuleres til de følgende por-
5 tioner af vandige hydrogeneringsopløsninger, indtil xylo-
seindholdet i xylitolen fra en given portion er 0,05 vægt-
procent. Derefter koncentrerer moderluden til et total-
indhold af fast stof på 70 vægtprocent for hveranden af
to på hinanden følgende krystallisationer, og der fås
10 yderligere to xylitolmængder.

I nedenstående tabel vises resultaterne for hver
portion. Procent betyder vægtprocent.

15

20

25

30

35

Tabel

Resultat af krystallisation af xylitol i vand.

Krystallisations- portion nr.	Tilført vandig hydrogen- ringsopløsning indeholden- de		Isoleret xylitol (g)	Renhed (% (gvfc)	Xylose indhold (%)	Xylitol- udbytte (%)	Kumulativt udbytte (%)
	Fast materi- ale (g)	Xylitol (g)					
1	150,0	145,5	43,1	101,8	0	29,6	29,6
2	150,0	145,5	108,6	100,3	0-0,05	43,7	52,0
3	150,0	145,5	137,6	100,5	0-0,05	48,3	66,2
4	150,0	145,5	131,5	99,6	0-0,05	44,5	72,0
5	150,0	145,5	147,0	100,2	0-0,05	47,6	77,7
6	150,0	145,5	151,1	100,5	0-0,05	49,2	82,2
7	150,0	145,5	141,5	99,9	0-0,05	47,0	84,3
8	0	0	88,7	99,0	0,05- 0,10	54,5	92,8
9	0	0	27,4	99,0	0,10	38,2	95,2
TOTALT	1050,0	1018,5	977,5				95,3

gvfc = gas-væskefasechromatografi

0

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af krystallinsk, praktisk taget xylosefri xylitol indeholdende højst 0,05 vægtprocent xylose ud fra en vandig opløsning fremkommet ved hydrogenering af xylose og indeholdende ca. 30 vægtprocent xylitol, ca. 0,3 - ca. 0,5 vægtprocent xylose og rest vand, k e n d e t e g n e t ved, at

5

a) den vandige opløsning koncentrerer ved inddampning ved en temperatur på ca. 30 - ca. 50°C under formindsket tryk til dannelse af en opløsning indeholdende ca. 60 - ca. 75 vægtprocent xylitol, ca. 1 - ca. 5 vægtprocent xylose og rest vand,

10

b) xylitolen krystalliseres fraktioneret fra opløsningen ved nedkøling af denne til en temperatur under 15°C,

15

c) den krystalliserede xylitol skilles fra opløsningen,

d) moderluden opsamles og forenes med den følgende sats hydrogeneret xyloseopløsning, og

e) den i trin d) fremkomne opløsning behandles ifølge trin a) til d)

20

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den vandige opløsning efter koncentrerings i trin a) indeholder ca. 68 vægtprocent xylitol.

25

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man foretager den fraktionerede krystallisation af xylitolen ved afkøling til ca. 0°C.

30

35