

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 093

Patent dodatkowy
do patentu

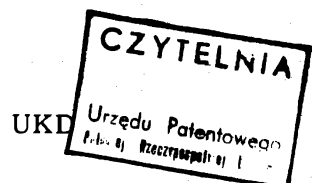
Kl. 12o,21

Zgłoszono: 28.III.1969 (P 132 619)

Pierwszeństwo:

MKP C07c 51/52

Opublikowano: 10.VI.1973



Współtwórcy wynalazku: Andrzej Żmójdzin, Jacek Krzemiński, Bogusław Hoffmann
Właściciel patentu: Chemiczna Spółdzielnia Pracy „Synteza”, Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania sorbinianu sodowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania sorbinianu sodowego przez zobojętnienie kwasu sorbowego węglanem lub kwaśnym węglanem sodu.

W znanych sposobach sorbinian sodowy wytwarzano przez reakcję kwasu sorbowego z ługiem sodowym lub węglanem w środowisku wodnym, po czym otrzymany roztwór odparowywano do sucha, niekiedy przy użyciu suszarni rozpyłowej, lub też wytrącano sorbinian sodowy z roztworu wodnego przez dodanie rozpuszczalników organicznych, np. alkoholu etylowego. W tych znanych procesach niekorzystne zmiany produktu występowały przeważnie już podczas syntezy lub wydzielania sorbinianu z roztworu. Powstałe produkty rozkładu przyspieszały następnie rozkład sorbinianu przy jego przechowywaniu.

Sorbinian sodowy jest jak wiadomo środkiem konserwującym, zwłaszcza do żywności. Jego wadą jest to, że ulega on łatwo starzeniu się, objawiającemu się żółknięciem i powstawaniem nieprzyjemnego zapachu. Zmiany te są powodowane utlenianiem i polimeryzacją reszty kwasu sorbowego układu wiązań podwójnych. Zmiany takie zachodzą zwłaszcza w środowisku alkalicznym, lub w obecności tlenu i środków utleniających. Jedynie preparaty o bardzo wysokim stopniu czystości nie wykazują tych niekorzystnych zmian podczas przechowywania. Wiadomo, że trwałość sorbinianów zależy w decydujący sposób od czystości produktu oraz od składu śladowych zanieczyszczeń. Pozostałe w produkcie ślady niektórych rozpuszczalników lub izomerycznych kwasów heksadienowych mogą ją wydatnie zmniejszyć.

Z tego powodu należało dotychczas do wytwarzania sorbinianów w środowisku wodnym używać bardzo czysty kwas

2

sorbowy i czynnik zobojętniający. Powoduje to dodatkowe i bardzo kłopotliwe operacje oczyszczania kwasu sorbowego -- np. przez wielokrotne krystalizacje z wody. Operacje te łączą się również ze stratą produktu.

5 Wiadomo, że proces wytwarzania sorbinianów można prowadzić w środowisku rozpuszczalników organicznych. Jednak nie wszystkie rozpuszczalniki nadają się do tego celu. Użycie niektórych z nich jest niewskazane, a nawet wyraźnie szkodliwe, gdyż pozostałości tych rozpuszczalników lub za-
10 warte w nich zanieczyszczenia, a nawet powstające z nich produkty utlenienia mogą zapoczątkować utlenianie się lub polimeryzacje sorbinianu sodowego. Stąd też do produkcji sorbinianów próbowano dobierać zestawy rozpuszczalników i środków zobojętniających, przy czym stwierdzono, że tylko
15 nieliczne z tych zestawów dają zadowalające rezultaty. Tak np. udało się uzyskać trwałe sorbinian potasu metodą według opisu patentowego NRF nr 1 276 635 w środowisku acetonu.

Według tej metody zobojętnienie kwasu sorbowego, naj-
20 korzystniej w postaci 10% roztworu, w acetonie, dokonuje się węglanem potasowym. Sposób ten pozwala na produkcję sorbinianu potasu bez specjalnego oczyszczania surowców, jednak jego wadą jest konieczność stosowania, zamiast wody, dosyć drogiego rozpuszczalnika jakim jest aceton.

25 Wreszcie znane jest też stosowanie dla zmniejszenia rozkładu sorbinianu sodowego dodatku przeciwutleniaczy nieorganicznych, takich jak siarczyny, pirosiarczyny i dwutleniany, albo inhibitorów utleniania.

Dla uzyskania trwałego sorbinianu sodu próbowano też
30 prowadzić jego syntezę w atmosferze gazu obojętnego, oraz

w obecności substancji buforowych, nie dopuszczających do powstania środowiska silnie zasadowego.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania sorbinianu sodowego o dużym stopniu czystości, nie zawierającego substancji katalizujących jego rozkład, podczas przechowywania – bez konieczności stosowania uciążliwych operacji oczyszczania kwasu sorbowego, zwłaszcza pochodzącego z syntezy ketonowej – oraz bez stosowania innych specjalnych środków w czasie produkcji.

Według wynalazku cel ten osiągnięto dzięki temu, że proces zobojętnienia kwasu sorbowego węglanem lub kwaśnym węglanem sodu prowadzi się w środowisku metanolu.

Stwierdzono bowiem, że przy przeprowadzeniu reakcji w środowisku metanolu wytrąca się czysty sorbinian sodowy, a wszelkie zanieczyszczenia organiczne katalizujące rozkład pozostają w roztworze metanolowym. Korzystnie jest jedynie prowadzić proces zobojętnienia przy bardzo niewielkim np. 2–3% nadmiarze kwasu sorbowego.

Stosując sposób według wynalazku można uzyskać wysoce trwałe sorbinian sodowy nawet wtedy, gdy do zobojętnienia stosuje się wprost nieoczyszczony surowy kwas sorbowy otrzymany w syntezie ketonowej. W tym przypadku jednak roztwór metanolowy pozostały po wytrąceniu sorbinianu sodowego należy poddać destylacji w celu odzyskania czystego metanolu.

Jeżeli jednak surowy kwas sorbowy podda się tylko jednokrotnej krystalizacji z wody i tak częściowo oczyszczony kwas użyje do wytwarzania sorbinianu sodowego metodą według wynalazku, to roztwór metanolowy po wytrąceniu sorbinianu sodowego może służyć wielokrotnie bez oczyszczania jako rozpuszczalnik do przerobu następnych porcji kwasu sorbowego i sody.

Przykład I. Do 1 litra metanolu w kolbie o pojemności 2 l wprowadzono 150 g surowego kwasu sorbowego, uzyskanego przez przegrupowanie polilaktanu z syntezy ketonowej kwasem solnym. Po rozpuszczeniu kwasu roztwór przesączono, ogrzano do temperatury 50°C i stopniowo dodano mniej więcej 60 g sproszkowanego węgla sodu, to jest ilość potrzebną do doprowadzenia pH roztworu do około 5–6. Roztwór mieszano w ciągu 1 godziny a następnie ochłodzono i odsączono wydzielony sorbinian sodu. Produkt przemyto kilkakrotnie małymi porcjami metanolu i wysuszono. Otrzymano 110 g czystego sorbinianu sodowego w postaci białego, drobnokrystalicznego proszku, nie ulegającego widocznym zmianom w ciągu 6-miesięcznego przechowywania oraz nie rozkładającego się przy ogrzewaniu do 100°

w ciągu 3 godzin (około 78% wydajności teoretycznej).

Przykład II. Do 10 l alkoholu metylowego w naczyniu emaliowanym o pojemności 30 l zaopatrzonym w mieszadło i chłodnicę zwrotną dodano 1 400 g kwasu sorbowego otrzymanego z syntezy ketonowej i częściowo oczyszczanego przez przekrystalizowanie uprzednio 1 raz z wody. Następnie wprowadzono stopniowo 600 g bezwodnego węgla sodowego. Całość pozostawiono w ciągu kilku minut w spokoju, następnie mieszano w ciągu 10 minut i ogrzewano w ciągu 30 minut do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po ostudzeniu odsączono wydzielony sorbinian sodowy, przemyto go kilkakrotnie metanolem i wysuszono. Uzyskano 1 200 g produktu w postaci białego, drobnokrystalicznego proszku, nie ulegającego widocznym zmianom w ciągu 6-miesięcznego przechowywania oraz nie rozkładającego się przy ogrzewaniu do 100° w ciągu 3 godzin (około 77% wydajności teoretycznej).

Przykład III. Do roztworu metanolowego pozostałego po przykładzie II wprowadzono następną porcję substratów, 1 200 g kwasu sorbowego i 600 g sproszkowanego węgla sodu, przy czym proces prowadzono analogicznie jak w przykładzie II. Uzyskano 1 500 g czystego sorbinianu sodowego, co odpowiada około 97% wydajności teoretycznej: substancja ma postać białego, drobnokrystalicznego proszku nie ulegającego widocznym zmianom w ciągu 6-miesięcznego przechowywania oraz nie rozkładającego się przy ogrzewaniu do 100° w ciągu 3 godzin. Roztwór metanolowy po wydzieleniu sorbinianu sodowego i uzupełnieniu brakującego metanolu użyto jeszcze dalsze trzy razy jako środowisko reakcji dla następnych szarż produkcyjnych. Dopiero potem trzeba było roztwór przedestylować, gdyż otrzymywany w nim produkt był nieco zanieczyszczony.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania sorbinianu sodowego przez ogrzewanie kwasu sorbowego z węglanem lub kwaśnym węglanem sodu w roztworze rozpuszczalnika organicznego, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się surowy lub oczyszczony kwas sorbowy w środowisku metanolu, po czym produkt reakcji wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez ochłodzenie i krystalizację.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór metanolowy uzyskany po oddzieleniu sorbinianu sodu zwraca się ponownie jako środowisko reakcyjne do przerobu dalszych partii kwasu sorbowego i węgla lub kwaśnego węgla sodu na sorbinian sodowy.