

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

83 890

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C07c 69/32

Zgłoszono: 24.05.74 (P. 171411)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.². C07H 3/04

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1977



Twórcy wynalazku: Adam Korczyński, Longina Piszczek, Józef Świderski

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego,
Gliwice (Polska)

Sposób elektrochemicznej redukcji D-rybono- γ -laktanu do D-rybozy w roztworze siarczanu amonowego

Wynalazek dotyczy sposobu elektrochemicznej redukcji D-rybono- γ -laktanu do D-rybozy na katodzie rtęciowej w roztworze siarczanu amonowego.

Dotychczasowy sposób otrzymywania D-rybozy polega na redukcji D-rybono- γ -laktanu amalgamatem sodowym (Helv. Chim. Acta 19, 189 1936 i opis patentowy ZSRR nr 118130) lub redukcji elektrochemicznej, znanej na przykład z opisu patentowego USA nr 3 312 608. W sposobie tym elektrolizę prowadzi się w diafragmowym, poziomym elektrolizerze z katodą rtęciową. Jako katolit używa się wodny roztwór zawierający w 1 dm³: 40 g siarczanu amonowego, 40 g D-rybono- γ -laktanu oraz 25 g kwasu borowego. Anolit stanowi 10% roztwór kwasu siarkowego. Anoda wykonana jest z platyny. Stosuje się intensywne mieszanie i chłodzenie katolitu. Proces prowadzi się w sposób periodyczny w temperaturze 10–20°C przy katodowej gęstości prądu 1–3 A/dm². Podczas elektrolizy na katodzie rtęciowej tworzy się amalgamat amonowy. W wyniku rozkładu amalgamatu następuje alkalizowanie przykatodowej warstwy elektrolitu. Dla utrzymania stałej kwasowości katolitu (pH = 3 ÷ 4) dozuje się w odpowiednich ilościach 10% roztwór kwasu siarkowego. Produktem elektrolizy jest roztwór zawierający: D-rybozę w ilości około 30 g/dm³, nieprzereagowany D-rybono- γ -laktan, w ilości około 10 g/dm³ oraz siarczan amonowy i kwas borowy o stężeniu wyjściowym.

Podany sposób elektrochemicznej redukcji D-rybono- γ -laktanu do D-rybozy charakteryzuje się niską powierzchnią i objętościową gęstością prądu oraz małym stężeniem substratu, w wyniku czego osiągnięcie odpowiedniego stopnia przereagowania wymaga długiego okresu czasu, a roztwór otrzymany po elektrolizie posiada niskie stężenie produktu (30 g/dm³, niekorzystne dla jego wyodrębnienia lub dalszej przeróbki).

W przypadku zastosowania w procesie syntezy witaminy B₂ roztwór taki wymaga zagęszczenia, w temperaturze nie przekraczającej 40°C, co najmniej do stężenia 70–80 g/dm³.

Niska katodowa gęstość prądu (1–3 A/dm²) jest również niekorzystna ze względu na małą zdolność produkcyjną jednostkowej powierzchni katody rtęciowej. Ponadto prowadzenie procesu elektrolizy przy niskim stężeniu laktanu w roztworze wyjściowym pociąga za sobą znaczne zużycie siarczanu amonowego na jednostkę masy D-rybozy.

Otrzymywanie roztworu D-rybozy o stężeniu 80 g/dm³ bezpośrednio w procesie elektrolizy prowadzonej przy podanych parametrach i zwiększonym odpowiednio stężeniu D-rybono- γ -laktanu nie jest celowe. Prowadzi

bowiem do około 3-krotnego zwiększenia czasu trwania elektrolizy, co przy małej stabilności zarówno substratu jak i produktu wzmagają udział reakcji ubocznych oraz zwiększa straty produktu, spowodowane dyfuzją do przestrzeni anodowej.

Sposób elektrochemicznej redukcji D-rybono- γ -laktonu do D-rybozy według wynalazku polega na tym, że elektrolizie poddaje się roztwór zawierający w 1 dm³ 150–250 g D-rybono- γ -laktonu oraz 50 g siarczanu amonowego a korzystnie 150 g D-rybono- γ -laktonu oraz 50 g siarczanu amonowego, przy katodowej gęstości prądu 10–20 A/dm² a korzystnie 15 A/dm² i temperaturze 5–15°C. Kwasowość katolitu utrzymuje się w granicach pH = 3 ÷ 4, dozując stężony kwas siarkowy w sposób ciągły w warunkach intensywnego przepływu katolitu.

Stwierdzono, że zadowalające warunki wymiany masy i ciepła zapewnia przepływ katolitu nad powierzchnią katody rtęciowej z prędkością liniową równą 0,08–0,2 m/s a korzystnie 0,1–0,15 m/s.

W wyniku zastosowania sposobu elektrochemicznej redukcji D-rybono- γ -laktonu według wynalazku uzyskuje się roztwór D-rybozy o stężeniu 75–150 g/dm³ nie wymagający zagęszczenia przed dalszym etapem syntezy witaminy B₂. Jednocześnie obniża się również 4-krotnie zużycie siarczanu amonowego oraz zwiększa 3–5-krotnie jednostkową zdolność produkcyjną powierzchni katody i eliminuje stosowanie kwasu borowego.

P r z y k ł a d. Roztwór zawierający:

- D-rybono- γ -lakton – 150 g/dm³
- siarczan amonowy – 50 g/dm³

o pH = 3–4 poddaje się elektrolizie przy następujących parametrach:

- katodowa gęstość prądu – 15 A/dm²
- anodowa gęstość prądu – 3 A/dm²
- objętościowa gęstość prądu – 15,6 A/dm²
- temperatura katolitu – 5–15°C
- kwasowość katolitu – pH = 3–4
- liniowa szybkość przepływu katolitu nad katodą rtęciową – 0,15 m/s

Jako anolit stosuje się 10% roztwór H₂SO₄. Katodę stanowi rtęć, anodę – ołów.

W przypadku gdy surowiec zawiera substancje pianotwórcze, przed elektrolizą roztwór należy przesączyć przez warstwę węgla aktywnego.

Podczas trwania procesu koryguje się pH katolitu stężonym kwasem siarkowym w sposób ciągły. Elektrolizę przerywa się gdy przyrost stężenia D-rybozy w katolicie w ciągu 30 min. trwania procesu zmaleje prawie do zera, co ma miejsce po upływie 5 do 6 godzin od chwili włączenia prądu elektrolizy.

Dla wyszczególnionych parametrów uzyskuje się roztwór zawierający:

- D-rybozę – 75–85 g/dm³
- D-rybono- γ -lakton – 35–45 g/dm³
- siarczan amonowy – 50 g/dm³

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób elektrochemicznej redukcji D-rybono- γ -laktonu do D-rybozy w roztworze siarczanu amonowego, z n a m i e n n y t y m, że dektrolizie poddaje się roztwór zawierający w 1 dm³ 150–250 g D-rybono- γ -laktonu i 50 g siarczanu amonowego a korzystnie 150 g D-rybono- γ -laktonu i 50 g siarczanu amonowego przy czym stosuje się cyrkulację katolitu ze średnią prędkością liniową roztworu nad powierzchnią katody rtęciowej równą 0,08 do 0,2 m/sek, a korzystnie 0,1 do 0,15 m/sek, a do korygowania pH katolitu podczas elektrolizy stosuje się stężony kwas siarkowy w warunkach intensywnego mieszania.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że elektrolizę prowadzi się przy katodowej gęstości prądu 10 do 20 A/dm², korzystnie 15 A/dm².