



C07c 104/22



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44648

Kl. 12 q, 6/01

Ajinomoto Co., Inc.

Tokio, Japonia

Sposób otrzymywania kwasu glutaminowego

Patent trwa od dnia 9 stycznia 1958 r.

Pierwszeństwo: 21 marca 1957 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu glutaminowego z odpadów przemysłu cukrowniczego, np. z melasy cukru buraczanego lub z cieczy odpadowych (po uzyskaniu cukru lub alkoholu) takich jak przesącz Steffen'a lub wywar melasowy.

Kwas glutaminowy otrzymywano dotychczas przemysłowo przez hydrolizę protein, zawartych w ziarnach pszenicy, soi itp.

Kwas glutaminowy występuje w melasie cukru buraczanego i w otrzymywanych z niego cieczach odpadowych przeważnie w postaci soli potasowej kwasu piroglutaminowego, który powstaje przez odwodnienie i zamknięcie pierścienia w cząsteczce kwasu glutaminowego. Oprócz kwasu piroglutaminowego w melasie występują też inne chemiczne składniki takie jak sole potasowe, wapniowe lub inne kwasów organicznych, inne aminokwasy, betainy itd. Przy stosowaniu zwykłych sposobów, według których kwas piroglutaminowy hydrolizuje się za pomocą kwasu solnego, następnie przeprowadza się w chloro-

wodorek kwasu glutaminowego i wreszcie w wolny kwas glutaminowy, albo przy stosowaniu innego sposobu, według którego kwas piroglutaminowy hydrolizuje się za pomocą alkaliów, po czym wartość pH hydrolizatu nastawia się za pomocą kwasu na 3,2, a po usunięciu nieorganicznej soli, z roztworu wykrystalizowuje się bezpośrednio kwas glutaminowy, zużywa się znaczne ilości kwasu i alkaliów na niekoniczną hydrolizę składników towarzyszących kwasowi glutaminowemu w przerabianych produktach, otrzymane zaś produkty posiadają niski stopień czystości.

Proponowano już uzyskiwanie związków azotowych z melasy, między nimi także kwasu glutaminowego, przez ekstrakcję za pomocą alkoholu o 1–2 węglach w cząsteczce, względnie acetonu i przez dalszą przeróbkę ekstraktu.

Zasadniczą trudność w tych sposobach stanowi całkowite oddzielenie kwasu piroglutaminowego lub jego soli, od składników towarzyszących np. betainy, innych aminokwasów i innych

kwasów organicznych lub ich soli, z powodu ich bardzo podobnych chemicznych właściwości.

Stwierdzono, że przy ekstrakcji odpadów wspomnianego rodzaju, zakwaszonych do wartości pH mniejszej niż 3, najkorzystniej 1–2, za pomocą jednowartościowego alkoholu, całkowicie lub częściowo nasyconego wodą, zawierającego 4–5 atomów węgla w cząsteczce, np. alkoholu butylowego lub amyłowego, kwas piroglutaminowy częściowo przechodzi do wyciągu alkoholowego, podczas gdy betaina, którą jest bardzo trudno oddzielić od kwasu piroglutaminowego, pozostaje w fazie wodnej z częścią kwasu piroglutaminowego. Chociaż inne aminokwasy częściowo towarzyszą kwasowi piroglutaminowemu, ilość ich w porównaniu z zawartością w roztworze wyjściowym, zostaje znacznie zmniejszona.

Tak otrzymany alkoholowy wyciąg ekstrahuje się następnie wodą, przy czym kwas piroglutaminowy przechodzi prawie całkowicie do fazy wodnej. Uzyskany przy tym wodny wyciąg hydrolizuje się następnie za pomocą alkaliu albo kwasu mineralnego, wskutek czego kwas piroglutaminowy przechodzi w kwas glutaminowy. Po stężeniu tak otrzymanego roztworu nastawia się jego wartość pH przez dodanie kwasu mineralnego albo alkaliu, na izoelektryczny punkt mniej więcej 3,2 a kwas glutaminowy wykrystalizowuje (przykład I). W ten sposób otrzymuje się czysty kwas glutaminowy z wyższą wydajnością niż przy stosowaniu sposobów znanych. Lotne albo nielotne kwasy organiczne, np. kwas mlekowy, octowy, mrówkowy, bursztynowy itd., jakie się jeszcze mogą znajdować w wodnym ekstrakcie, nie przeszkadzają krystalizacji czystego kwasu glutaminowego, przeprowadzanej w ostatnim stadium tego sposobu.

Aby kwas glutaminowy otrzymywać w stanie jeszcze bardziej czystym i z jeszcze większą wydajnością, poprzednio wzmiankowany hydrolizowany roztwór można ponownie ekstrahować za pomocą wodnego jednozasadowego alifatycznego alkoholu (przykład II). Wspomniane nieznaczne ilości innych kwasów aminowych i organicznych, towarzyszących kwasowi glutaminowemu, przechodzą przy tym do fazy alkoholowej, podczas gdy kwas glutaminowy pozostaje w fazie wodnej, z której wykrystalizowuje się go w stanie znacznie czystszy i ze znacznie większą wydajnością, podczas gdy sole mineralne, np. NaCl pozostają w ługu macierzystym. Taka ponowna ekstrakcja za pomocą tego samego jednowartościowego alifatycznego alkoholu umożliwiała bardzo znaczne zmniejszenie ilości

węgla aktywnego potrzebnego do odbarwiania.

Dodanie wody do alkoholi o 4–5 atomach węgla, ma znaczenie w sposobie według wynalazku, który oparty jest na współczynniku podziału kwasu piroglutaminowego i takich zanieczyszczeń jak betaina, między fazą wodną i fazą alkoholową. Na przykład w uwodnionym alkoholu n – butylowym rozpuszcza się 18,7% wagowo kwasu piroglutaminowego w temperaturze 10°C, podczas gdy absolutny alkohol n – butylowy rozpuszcza tylko 3,4% wagowo.

Podobne stosunki stwierdzono w przypadku innych absolutnych i uwodnionych jednowartościowych alkoholi alifatycznych zawierających 4–5 atomów węgla. W niżej zamieszczonym zestawieniu podane są % wagowe alkoholu w alkoholach nasyconych wodą w temperaturze 25°C.

Tabela I

alkohol	% wag. alkoholu przy całkowitym nasyceniu H ₂ O
butanol – 1	80
2 – metylopropanol – 1	83,6
butanol – 2	55,9
pentanol – 1	93,0
pentanol – 2	93,0
pentanol – 3	93,0
3 – metylobutanol – 1	91,5
2 – 2 – dwumetylopropanol – 1	91,5
3 – metylobutanol – 2	92
1,1 – dwumetylopropanol – 1	82,5

Istnieje bardzo znaczna różnica między rozpuszczalnością kwasu piroglutaminowego w wyżej podanych alkoholach w stanie, w którym zawierają wodę i rozpuszczalnością tego kwasu w tych alkoholach bezwodnych. W celu porównania wskazuje się na niżej podaną tabelę, w której cyfry w I i II kolumnie oznaczają % wagowy roztworów alkoholowych.

Tabela II.

alkohol	bezwodny zawierający wodę temperatura		
alkohol n – butylowy	3.4	18.7	10°C
alkohol izobutyłowy	3.45	20.9	20°C
alkohol n – drugorzęd. butylowy	5.29	24.2	20°C
alkohol n – amyłowy	2.46	9.57	20°C
olej fuzłowy	2.50	11.9	20°C

(Temperatura wrzenia oleju fuzlowego mieści się w granicach 115–135°C. Nasycony olej fuzlowy zawiera mniej więcej 6,5 % wody).

Jeśli bezwodne alkohole — C_{4-5} połączy się z wodnym roztworem kwasu piroglutaminowego, zawierającym zanieczyszczenia np. z melasy cukru buraczanego, to faza alkoholowa nasycą się określoną ilością wody. Woda ta przenosi zanieczyszczenia nieuchronnie do fazy alkoholowej, przy czym powstaje nagle niepożądane przesycenie, które jak gdyby uzupełniało równowagę. Z tego powodu można tylko z wielkim trudem osiągnąć selektywną ekstrakcję kwasu piroglutaminowego przy zastosowaniu bezwodnych alkoholi C_{4-5} .

Ponieważ zanieczyszczenia w melasie cukru buraczanego stanowią chlorowoderek betainy, sole nieorganiczne i podobne substancje, niech dla następującego wyjaśnienia dla uproszczenia jako przykład służy wodny roztwór chlorowodoru betainy. Jeśli w celu porównania potrząsa się bezwodny lub nasycony wodą alkohol n — butylowy ze wspomnianym wodnym roztworem, następuje praktycznie bezzwłocznie równowaga podziału dla soli betainy w jednym przypadku, a mianowicie jeśli stosuje się alkohol butylowy nasycony wodą. W innym przypadku, gdy stosuje się bezwodny alkohol butylowy, następuje natychmiast przesycenie soli betainy w fazie alkoholowej, które następnie powoli się cofa, przy czym wreszcie osiąga się równowagę.

W związku z tym należy jeszcze zauważyć, że równowaga podziału kwasu piroglutaminowego następuje bezzwłocznie także wtedy, gdy stosuje się alkohole C_{4-5} nasycone wodą, podczas gdy przy stosowaniu bezwodnych alkoholi równowaga następuje powoli, po określonym czasie, który stanowi przeszkodę w procesie produkcyjnym.

Jak już wspomniano, można bezzwłocznie osiągnąć selektywną ekstrakcję przy stosowaniu alkoholi C_{4-5} nasyconych wodą, podczas gdy przy stosowaniu bezwodnych alkoholi C_{4-5} trudno jest ją osiągnąć w krótkim czasie. Stanowi to godną uwagi różnicę przy ekstrakcji na skalę przemysłową, zwłaszcza wtedy, gdy proces ekstrakcji odbywa się sposobem ciągłym.

Stosowanie do ekstrakcji kwasu piroglutaminowego, według wynalazku alkoholi C_{4-5} zawierających wodę, jest możliwe dzięki kilkakrotnie większej rozpuszczalności kwasu piroglutaminowego w tych środkach ekstrakcyjnych, niż w tych samych środkach ekstrakcyjnych bezwodnych (porównaj tabelę II) oraz dzięki temu, że

faza alkoholowa nie chłonie wody z materiału ekstrahowanego, a tym samym nie zanieczyszcza się. Sposobem według wynalazku osiąga się przeto selektywną ekstrakcję i w ten sposób otrzymuje się czystszy alkoholowy roztwór kwasu piroglutaminowego.

Jeśli wodny roztwór kwasu piroglutaminowego zawiera jako zanieczyszczenia sole nieorganiczne, np. siarczan potasowy, to sole te wykryształizują i wskutek tego przeszkadzają selektywnej ekstrakcji, gdyż w miarę absorpcji wody następuje powoli stężenie wodnego roztworu kwasu piroglutaminowego przez fazę alkoholową. Natomiast przy stosowaniu alkoholi C_{4-5} zawierających wodę unika się przeszkadzaniu selektywnej ekstrakcji i może ona być przeprowadzana łatwo i bez przeszkód, zwłaszcza w sposób ciągły.

Ponieważ podział rozpuszczalnej substancji w fazie wodnej i alkoholowej jest odwracalny, ekstrakcja tej substancji z jednej fazy do drugiej jest możliwa. W przypadku podziału kwasu piroglutaminowego w wodnym roztworze i w wodnych alifatycznych alkoholach C_{4-5} , współczynnik podziału C_A/C_W wynosi w przybliżeniu 0,5, przy czym C_A oznacza stężenie w fazie alkoholowej, a C_W — stężenie w fazie wodnej. Gdyby współczynnik podziału był znacznie większy albo mniejszy, nie można by było tak łatwo przeprowadzić ekstrakcji z fazy wodnej do fazy alkoholowej, albo też odwrotnie z fazy alkoholowej do fazy wodnej. Ponieważ jednak współczynnik kwasu piroglutaminowego w fazie wodnej i alkoholowej wynosi mniej więcej 0,5, a więc blisko 1,0, można ekstrakcję w każdym z dwóch kierunków bardzo łatwo przeprowadzić, jak już wyżej wspomniano. Na przykład przy ekstrakcji z taką samą objętością alifatycznych alkoholi C_{4-5} w pierwszym stadium, faza alkoholowa rozpuszcza 1/3 kwasu piroglutaminowego, podczas gdy 2/3 tego kwasu pozostają w fazie wodnej. Faza alkoholowa rozpuszcza w drugim stadium $2/3 \times 1/3$, przy czym $2/3 \times 2/3$ pozostają w fazie wodnej itd. W ten sposób na końcu bardzo mała ilość kwasu piroglutaminowego pozostaje w fazie wodnej. Ekstrakcja w kierunku odwrotnym za pomocą wody albo alkalicznego wodnego roztworu z alkoholowego roztworu udaje się bez trudności, gdyż C_A/C_W równa się mniej więcej 0,5. Jeśli stosuje się więcej niż taką samą objętość, np. podwójną ilość alkoholi C_{4-5} nasyconych wodą, całkowita ekstrakcja udaje się łatwiej i w mniej stopniach ekstrakcyjnych. Wielostopniową ekstrakcję można w oby-

dwu kierunkach przeprowadzać z korzyścią sposobem ciągłym, np. w kaskustopniowym sposobie przeciwwprądowym.

Przy ekstrakcji za pomocą alkoholi C_{4-5} część alkoholi przechodzi do wodnego roztworu. Odzyskanie alkoholu nie następuje jednak znaczniejszych trudności, ponieważ tworzą z wodą mieszaniny azeotropowe.

Gdy proces otrzymywania kwasu glutaminowego z odpadów z buraków cukrowych przeprowadza się sposobem według wynalazku, konieczne ilości kwasu i alkaliów zostają znacznie zmniejszone dzięki zmniejszaniu się ilości zanieczyszczeń towarzyszących kwasowi piroglutaminowemu, a poza tym krystalizacja kwasu glutaminowego z traktowanego roztworu zostaje bardzo ułatwiona tak, że otrzymuje się kwas glutaminowy, o wyższej czystości i z większą wydajnością.

Ciecze odpadową, otrzymaną z procesu prowadzonego sposobem według wynalazku, po selektywnym wydobywaniu z niej kwasu glutaminowego, można zużyć w ten sam sposób, w jaki zużywa się pierwotne ciecze odpadowe, a nawet jako paszę dla bydła i drobiu, ze względu na zupełne usunięcie z niej alkoholi i całkowite jej oswobodzenie od działania toksycznego.

Niżej przytoczone przykłady, nieograniczając wynalazku wyjaśniają go.

Przykład I. Do kilograma wywaru melasowego o zawartości azotu 4,5 % dodaje się 200 g stężonego kwasu siarkowego i nastawia wartość pH roztworu na 1,5. Wytworzony osad składa się głównie z takich soli mineralnych jak siarczany wapniowy, potasowy, sodowy, który oddziela się od roztworu. Następnie roztwór poddaje się wielostopniowej ekstrakcji przeciwwprądowej 3 kilogramami uwodnionego alkoholu n-butyloвого (82 % wagowych alkoholu). W otrzymanym w ten sposób wyciągu alkoholowym znajduje się około 80 g kwasu piroglutaminowego, co odpowiada 95 % wagowo ilości tego kwasu zawartego pierwotnie w wywarze melasowym. Prócz kwasu piroglutaminowego w wyciągu alkoholowym znajdują się małe ilości aminokwasów i innych kwasów organicznych lotnych i nielotnych, takich jak kwas mlekowy, octowy, mrówkowy i bursztynowy, podczas gdy cała ilość białiny zawarta pierwotnie w wywarze melasowym, znajduje się w roztworze wodnym wraz z przeważną ilością aminokwasów i soli mineralnych. Do wyciągu alkoholowego dodaje się 273 g roztworu wodnego, zawierającego 40 %

wodorotlenku sodowego i oddziela się fazę alkoholową od fazy wodnej. Ustalono, że prawie bezbarwny roztwór alkoholowy zawiera tylko 0,002 % wagowo całej ilości stałych substancji, to też można go bez destylowania stosować do następnej ekstrakcji. Wodny roztwór, który zawiera prawie całą ilość kwasu piroglutaminowego, znajdującego się poprzednie w roztworze alkoholowym, stęży się z 880 g do 630 g i po dodaniu 72 g 40 %-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, poddaje się go hydrolizie w podwyższonej temperaturze. Następnie roztwór zakwasza się kwasem solnym do wartości pH = 3,2, stanowiącej punkt izoelektryczny kwasu L-glutaminowego, po czym pozostawia do oziębienia. Otrzymuje się 64 g czystych kryształów kwasu glutaminowego. Zwiększenie wydajności wynosi około 40 % w porównaniu z 46 g krystalicznego kwasu glutaminowego, otrzymywanego w przypadku, gdy tę samą ilość wywaru melasowego poddaje się bezpośrednio hydrolizie stosując wodorotlenek sodowy i kwas glutaminowy krystalizuje w izoelektrycznym punkcie.

Przykład II. Do 500 g stężonego „przesańcu Steffen'a” o zawartości 4,5 % azotu dodaje się stężonego kwasu siarkowego, w celu doprowadzenia wartości pH roztworu do 1,5. Osad oddziela się jak w poprzednim przykładzie. Roztwór poddaje się wielostopniowej ekstrakcji 2 kg uwodnionego oleju fuzlowego w przeciwwprądzie. W otrzymanym roztworze alkoholowym znajduje się około 37 g kwasu piroglutaminowego, odpowiadających 93 % wagowo pierwotnej zawartości tego kwasu w przesańcu Steffen'a. Do roztworu alkoholowego dodaje się 1 kg wody i oddziela obie fazy od siebie. Roztwór wodny zawierający prawie całą ilość kwasu piroglutaminowego, poprzednio znajdującą się w roztworze oleju fuzlowego, stęży się do 420 g, dodaje 200 g 35 %-owego kwasu solnego i poddaje hydrolizie w podwyższonej temperaturze i wodorotlenkiem sodowym doprowadza wartość pH do 1,0. Przeprowadza się ponownie ekstrakcję 1 kg uwodnionego oleju fuzlowego i po rozdzieleniu doprowadza się wartość pH wodnego roztworu do 3,2, w celu wykrystalizowania kwasu glutaminowego. Otrzymuje się 34,2 czystego kwasu glutaminowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu glutaminowego z odpadków przemysłu cukrowniczego, np. melasy cukru buraczanego lub z cieczy od-

padowych, np. przesączu Steffen'a albo wywaru melasowego, znamieny tym, że odpady z buraków cukrowych, zakwaszone do wartości pH poniżej 3,0 korzystnie 1,0—2,0, poddaje się ekstrakcji uwodnionym jednowartościowym alkoholem alifatycznym o 4—5 atomach węgla w cząsteczce i tak otrzymany wyciąg alkoholowy ekstrahuje się wodą, po czym po oddzieleniu i odzyskaniu alkoholu otrzymany wodny roztwór hydrolizuje się w znany sposób, w celu przeprowadzenia zawartego w nim kwasu piroglutaminowego w kwas glutaminowy, a z wodnego roztworu wykrystalizowuje się kwas glutaminowy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do wody przeznaczonej do obróbki wyciągu

alkoholowego, dodaje się wodorotlenku metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że shydrolizowany wodny roztwór ponownie ekstrahuje się uwodnionym jednowartościowym alkoholem alifatycznym i z wodnego roztworu, oddzielonego od roztworu alkoholowego, wykrystalizowuje się kwas glutaminowy.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako jednowartościowy alkohol alifatyczny stosuje się olej fuzlowy.

Ajinomoto Co., Inc.

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy