

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65097

Patent dodatkowy
do patentu

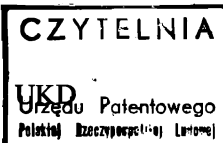
Zgłoszono: 18.III.1967 (P 119 569)

Pierwszeństwo: 19.III.1966 Węgry

Opublikowano: 30.VI.1972

Kl. 12 q, 6/01

MKP C 07 c 99/12



Współtwórcy wynalazku: Gyula Farkas, Ilona Graszl, József Harangozo, Maté Kovatsits, Eva Magyar

Właściciel patentu: Richter Gedeon Vegyészeti Termékek Gyár R. T., Budapeszt (Węgry)

Sposób otrzymywania czystej betainy lub jej soli z roztworów zawierających surową betainę

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania czystej betainy lub jej soli z roztworów zawierających surową betainę.

Znanych jest wiele sposobów otrzymywania betainy znajdującej się w odcukrzonych melasie. Jeden ze sposobów polega na traktowaniu odcukrzonych i zagęszczonych melasy kwasami nieorganicznymi, przy czym w zależności od stężenia i od wartości pH wytrącają się sole nieorganiczne, aminokwasy lub betaina. Rozdział ten łączy się także z ekstrakcją rozpuszczalnikami.

Według sposobu znanego z niemieckiego opisu patentowego nr 157173, surowiec zawierający betainę ekstrahuje się bezpośrednio alkoholem, a z ekstraktu uzyskuje się betainę lub jej sól. Według innej metody, betainę otrzymuje się i oczyszcza za pomocą wymienników jonowych. Znany jest też sposób, w którym łączy się wytrącanie kwasami i ekstrakcję rozpuszczalnikami z zastosowaniem wymienników jonowych.

Niedogodnością znanych sposobów jest z jednej strony nieodpowiedni stopień czystości oraz niska wydajność produktu, a z drugiej strony konieczność dostosowywania parametrów procesu do składu roztworów wyjściowych. Kompilacja znanych sposobów również nie daje odpowiednich rezultatów.

Stwierdzono obecnie, że czystą betainę wolną od towarzyszących jej zanieczyszczeń można odzyskać w opłacalny sposób z wywaru melasowego lub z innych roztworów zawierających betainę, przez potraktowanie zanieczyszczonych roztworów wyjściowych, korzystnie w podwyższonej temperaturze wodorotlenkami metali ziem

2

alkalicznych, zagęszczenie roztworu i ekstrakcję etanolem. Następnie wolny od organicznych zanieczyszczeń roztwór zakwasza się kwasem solnym w znany sposób i usuwa wodę z kwaśnego roztworu, albo obecny w kwaśnym roztworze chlorowodorek betainy za pomocą wodorotlenku sodowego przeprowadza częściowo w zasadę betainy i następnie z roztworu usuwa wodę. W ten sposób nieorganiczne zanieczyszczenia z odwodnionego roztworu ekstrahuje się absolutnym etanolem w obecności chlorku potasowego lub sodowego i betainę odzyskuje z etanolowego roztworu w obydwóch postaciach obróbki znanym sposobem. Otrzymuje się w ten sposób z etanolowego roztworu, bezpośrednio lub po jednorazowym przekształceniu z wody, chlorowodorek betainy, praktycznie nie zawierający popiołu.

Sposób według wynalazku praktycznie przeprowadza się następująco: surowiec zawierający betainę oraz zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne zadaje się wodorotlenkiem wapnia i mieszaninę zagęszcza prawie do sucha w temperaturze 100—105°C. Niemal bezwodną mieszaninę ekstrahuje się 90—95% etanolem w temperaturze 40—60°C. W czasie ekstrakcji wytrącają się towarzyszące organiczne zanieczyszczenia w postaci dobrze osadzającego się osadu, podczas gdy zasada betainowa przechodzi do roztworu. Po oddzieleniu osadu zawierającego zanieczyszczenia, roztwór etanolowy zagęszcza się w znany sposób, a pozostałość zakwasza kwasem solnym. Przez obróbkę tę otrzymuje się surowy chlorowodorek betainy zawierający 3—4% zanieczyszczeń nieorganicznych.

Zanieczyszczenie stanowiące sole nieorganiczne można na przykład usunąć w ten sposób, że chlorowodorek betainy uzyskany w poprzedniej obróbce doprowadza się do wartości pH = 6–7 np. za pomocą roztworu wodorotlenku sodowego, po czym roztwór zagęszcza do sucha, a suchą pozostałość całkowicie odwadnia przez etanolową destylację azeotropową. Chlorek sodu powstały w bezwodnej mieszaninie, przy ekstrakcji absolutnym etanolem obniża silnie rozpuszczalność nieorganicznych zanieczyszczeń, na przykład soli potasowych. Następnie suchą pozostałość ekstrahuje się absolutnym etanolem w temperaturze 75–85°C, roztwór etanolowy przesącza po ochłodzeniu i z roztworu zawierającego oprócz betainy tylko małe ilości chlorku sodowego wytrąca chlorowodorek betainy kwasem solnym. Po oddzieleniu wytrąconego chlorowodoru betainy i jednorazowym jego przekrystalizowaniu z wody destylowanej otrzymuje się praktycznie bezpopiołowy chlorowodorek betainy o stopniu czystości odpowiadającym wymaganiom farmakopei.

Zanieczyszczenie nieorganiczne usuwa się za pomocą soli potasowych obecnych także początkowo w roztworach zawierających betainę. 90% wodno-etanolowy roztwór, uwolniony od organicznych zanieczyszczeń, o zawartości około 10–12% suchej substancji zakwasza się stężonym wodnym roztworem kwasu solnego do wartości pH = 4–5. Przez obróbkę tę, sole potasowe obecne w roztworze zawierającym betainę zostają praktycznie przeprowadzone w chlorek potasowy. Na skutek obecności powstałej w ten sposób ilości chlorku potasowego rozpuszczalność innych zanieczyszczeń nieorganicznych obniża się tak dalece, że można je w większej części usunąć przez odsączenie. Po zagęszczeniu etanolowego roztworu lub rozpuszczeniu pozostałości w 90% etanolu i zakwaszeniu roztworu do wartości pH = 2,0–2,5 wytrąca się surowy chlorowodorek betainy o zawartości popiołu tylko 3–4%. Przez jednorazowe przekrystalizowanie surowy produkt przeprowadza się w produkt końcowy odpowiadający jakościowym wymaganiom farmakopei.

W celu całkowitego usunięcia zanieczyszczeń nieorganicznych należy doprowadzić stężenie chlorowodoru betainy w etanolu do 8–10%. W warunkach tych tworzy się ilość chlorku potasowego odpowiednia dla uzyskania koniecznego wysolenia. Należy podkreślić, że ta ostatnia postać wykonania jest pod każdym względem najkorzystniejsza, ponieważ można otrzymać chlorowodorek betainy bez wprowadzania dalszych jonów metali alkalicznych. Aby ta postać wykonania mogła być w ogóle przeprowadzona, warunkiem wstępnym jest odpowiednia zawartość soli potasowych w surowcu zawierającym betainę.

W porównaniu ze znanymi metodami sposób według wynalazku daje tę korzyść, że w czasie hydrolizy i następnego oczyszczania za pomocą etanolu powstaje surowa betaina zawierająca jedynie zanieczyszczenia nieorganiczne i dalsza jej przeróbka jest już ułatwiona. Sposób według wynalazku można korzystnie stosować w tych przypadkach, gdy skład, a głównie zawartość popiołu w substancji wyjściowej ulegają silnym wahaniom. Przy zmiennym składzie surowca znacznie utrudnione zostaje przeprowadzenie nowocześniejszej metody z zastosowaniem wymiennicy jonowych, ponieważ dla każdego składu surowca trzeba nastawiać kolumny z jonitami, co wymaga znacznej pracy badawczej.

Przytoczone przykłady wykonania służą do wyjaśnienia szczegółów sposobu według wynalazku:

Przykład I. a) 1500 litrów gęstego wywaru mela-sowego (c. wł. 1,3–1,5) o zawartości betainy 8–10% w przeliczeniu na chlorowodorek betainy, zadaje się 16 kg wodorotlenku wapniowego, po czym mieszaninę powoli zagęszcza się tak długo, aż pobrana próbka po ochłodzeniu zestali się na masę podobną do wosku. Następnie do jeszcze gorącej masy, o temperaturze około 50°C wlewa się 400 litrów 92% etanolu, mieszaninę miesza się w ciągu 15 minut i ponownie rozcieńcza ją 400 litrami 92% etanolu. Potem do etanolowej mieszaniny wlewa się 600 litrów absolutnego etanolu, przy czym wytrącają się zanieczyszczenia, które po 1–2 godzin-nym osiadanii całkowicie się oddzielają. Etanol odsącza się od osadu i całkowicie zagęszcza pod próżnią. Otrzy-maną pozostałość o konsystencji miodu zakwasza się w naczyniu ochładzanym do temperatury 15°C, około 400 litrami 28% etanolowego kwasu solnego i miesza z 300 litrami 92% etanolu.

Powstały osad stanowi chlorowodorek betainy, zanieczyszczony najwyżej 2–3% nieorganicznych soli. Osad ten oddziela się przez odwirowanie, w stanie wilgotnym waży on 360 kg.

b) Wartość pH mieszaniny soli otrzymanej w punkcie a) doprowadza się do 6,5 za pomocą 40 kg wodorotlenku sodowego w postaci 40% roztworu, po czym oddestylowuje wodę i kontynuuje usuwanie wody przez wymieszanie z 200 litrami etanolu i następne jego oddestylowanie. Suchą pozostałość ekstrahuje się przez wymieszanie z 300 litrami gorącego absolutnego etanolu i ogrzewanie do wrzenia w temperaturze około 80°C, po czym po spuszczeniu rozpuszczalnika ponawia się ekstrakcję 150 litrami świeżego absolutnego etanolu w sposób i w temperaturze podanych powyżej.

Połączone etanolowe ekstrakty po ochłodzeniu odwirowuje się i z roztworu za pomocą 60 litrów kwasu solnego wytrąca się surowy chlorowodorek betainy. Po ochłodzeniu odwirowuje się go. Wydajność 160–165 kg surowego produktu, z którego po przekrystalizowaniu z wody destylowanej otrzymuje się 100–110 kg chlorowodoru betainy o stopniu czystości odpowiadającym wymaganiom farmakopei.

Przykład II. 130 kg surowego chlorowodoru betainy, nie zawierającego już zanieczyszczeń organicznych, jednakże wskutek wysokiej zawartości popiołu (2–3%) nie odpowiadającego wymaganiom farmakopei, zobojętnia się do wartości pH = 6,5 za pomocą 40% roztworu wodorotlenku sodowego, przygotowanego z 32 kg NaOH, po czym mieszaninę przerabia według punktu b) przykładu I. Otrzymuje się w ten sposób 100–110 kg chlorowodoru betainy o stopniu czystości odpowiadającym wymaganiom farmakopei.

Przykład III. 900 litrów rozcieńczonego wywaru melasy (o zawartości betainy 7–8%), pozbawionego zanieczyszczeń organicznych sposobem podanym w punkcie a) przykładu I, zagęszcza się w próżni do 300 litrów, po czym w ciągu 30 minut miesza z 500 litrami 90% wodnego etanolu. Po dodaniu do mieszaniny dalszych 450 litrów 90% wodnego etanolu kontynuuje się mieszanie przez dalsze 30 minut. Następnie mieszaninę odstawia się. Po osadzeniu się składników smołowych nierozpuszczalnych w etanolu, fazę etanolową (około 1000 litrów) odsącza się. Otrzymany w ten sposób etanolowy

ekstrakt zadaje się taką ilością stężonego kwasu solnego (120 kg), aby wartość pH roztworu wynosiła 4—5.

Działaniem kwasu solnego, sole potasowe zostają przeprowadzone w chlorki i w czasie osadzania się roztworu zawierającego osad wskutek wysolenia wydzielają się z niego także inne zanieczyszczenia organiczne. Przezroczystą ciecz znad osadu odsąca się, a wytrącone z pozostałości nieorganiczne zanieczyszczenia oddziela przez odwirowanie. Pozostałe w wirówce nieorganiczne sole (około 50—60 kg) przemywa się małą ilością etanolu. Z połączonych etanolowych roztworów oddestylowuje się etanol i wodę. Pozostałość podestylacyjną rozpuszcza się w 200 litrach 90% wodnego etanolu i zakwasza 135—150 kg stężonego wodnego roztworu kwasu solnego w temperaturze 14—15°C do wartości $\text{pH} = 2,0\text{—}2,5$. Po 2—3-godzinnym mieszaniu w tej temperaturze wytrąca się surowy chlorowodorek betainy, który oddziela się przez odwirowanie. W ten sposób otrzymuje się 95—105 kg surowego chlorowodoru betainy w stanie wilgotnym z wirówki, który przez przekrystalizowanie z wody można przeprowadzić w produkt odpowiadający wymaganiom farmakopei. Wydajność wynosi 65—75 kg (85—90%).

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie III z tym, że zamiast etanolu stosuje się metanol. Jeżeli stosuje się podaną ilość substancji wyjściowej, to wydajność wskutek dogodniejszych warunków rozpuszczalności metanolu wynosi 75—80 kg (90—95%) czystego chlorowodoru betainy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania czystej betainy lub jej soli z roztworów zawierających surową betainę przez ekstrakcję etanolem i następne zakwaszenie roztworu, **znamienny tym**, że rozcieńczone roztwory wyjściowe przed ekstrakcją etanolem traktuje się korzystnie w podwyższonej temperaturze, wodorotlenkami metali ziem alkalicznych, a następnie zagęszcza i oczyszcza dalej w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór wyjściowy traktuje się wodorotlenkiem wapnia, mieszaninę zagęszcza przez odpędzenie wody w temperaturze 100—105°C, po czym otrzymaną pozostałość ekstrahuje 90—95% etanolem w temperaturze 40—60°C.