

OLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57572

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.IX.1967 (P 122 811)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.V.1969

Kl. 12 o, 15

MKP C 07 c 59 / 38

UKD

Twórca wynalazku: dr inż. Romuald Bogoczek

Właściciel patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego Katedra
Chemii Organicznej, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania kwasu 2-keto-1-gulonowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu 2-keto-1-gulonowego przez bezpośrednie utlenianie roztworu 1-sorbozy. Kwas ten znajduje głównie zastosowanie do syntezy witaminy C.

Znane są sposoby wytwarzania kwasu 2-keto-1-gulonowego przez utlenianie 1-sorbozy za pomocą takich utleniaczy jak kwas azotowy jako taki lub w mieszaninie z azotawym, kwasy chlorowe, oraz metodą elektrolityczną, lecz sposoby te cechuje niska wydajność i długi czas trwania reakcji, a otrzymane roztwory poreakcyjne są zanieczyszczone różnymi nieorganicznymi substancjami, które są trudne do oddzielenia.

Znane są również sposoby utleniania roztworu 1-sorbozy powietrzem, lecz w tych metodach stosuje się dużą ilość specjalnie przygotowanego, wrażliwego na zatrucia katalizatora platynowego czy palladowego, lub też bardzo duże stężenia organicznych soli miedziowych. Ten ostatni sposób powoduje duże trudności podczas oczyszczania otrzymanych roztworów z uwagi na silne właściwości chelatotwórcze kwasu 2-keto-1-gulonowego. Sole miedziowe trudno jest całkowicie usunąć z roztworów poreakcyjnych nawet z pomocą jonitów.

Wynalazek umożliwia otrzymywanie kwasu 2-keto-1-gulonowego w roztworze nie zawierającym w ogóle nieorganicznych kationowych zanieczyszczeń. Poza tym cechuje go dość duża szybkość reakcji i wysoka wydajność produktu koń-

2

cowego w stosunku do przereagowanej 1-sorbozy i utleniacza.

Według wynalazku utlenianie 1-sorbozy prowadzi się w roztworze wodnym za pomocą mieszaniny tlenków azotu zawierającej głównie dwutlenek i czterotlenek azotu, ogólnie znanej pod nazwą „gazów nitrozowych” otrzymywanych np. przy produkcji kwasu azotowego, lub przy jego redukcji, albo też przy działaniu kwasów mineralnych na azotyny. Mieszaninę tlenków azotu stosuje się ewentualnie z dodatkiem powietrza.

Dwu- i czterotlenek azotu zawarte w mieszaninie redukują się przy tym głównie do tlenku ewentualnie trójtlenku azotu, które można łatwo napowrót dotlenić powietrzem do dwu- lub czterotlenku azotu. Tlenki azotu stanowią więc tutaj jedynie przenośnik tlenu powietrza.

Reakcję utlenienia prowadzi się w ten sposób, że gazowe tlenki azotu przepuszcza się przez roztwór 1-sorbozy pod normalnym ciśnieniem, odprowadzając zredukowane tlenki azotu do zbiornika gazu w którym się je dotlenia powietrzem, celem ponownego ich zużycia do utlenienia świeżego roztworu 1-sorbozy.

Utlenianie roztworu 1-sorbozy można również prowadzić w naczyniu zamkniętym, pod ciśnieniem zwiększonym. W takim przypadku roztwór 1-sorbozy umieszcza się w autoklawie do którego wtłacza się wymaganą ilość tlenków azotu, ulegających tam skropleniu i częściowemu rozpuszczeniu

w środowisku reakcyjnym. Po zakończonej reakcji utleniania wypuszcza się gazy z autoklawu do zbiornika gazowego, gdzie poddaje się je regeneracji.

Możliwe jest również wtłoczenie do autoklawu znacznie mniejszej ilości tlenków azotu lecz za to z dodatkiem odpowiedniej ilości powietrza które, dotleniając zredukowane tlenki azotu, utlenia 1-sorbozę w stopniu przewidzianym wynalazkiem.

W sposobie według wynalazku przeprowadza się utlenienie 1-sorbozy jedynie w pewnej części, zabezpieczając w ten sposób powstały kwas 2-keto-1-gulonowy przed oksydacyjnym rozkładem. Stosując bowiem stechiometryczną ilość tlenków azotu, nie uzyskuje się większej przemiany 1-sorbozy w pożądaną produkt, na skutek jego oskwydatywnej odbudowy.

Powstaje wtedy dwutlenek węgla, kwas mrówkowy, ksylonowy, keto-cukrowy i inne. Z tego względu do utlenienia stosuje się mniej niż stechiometryczną ilość utleniacza, np. 1/3 lub 1/4 część.

Po przeprowadzonej reakcji utlenienia usuwa się resztki tlenków azotu rozpuszczonych w roztworze poreakcyjnym, drogą krótkotrwałego przedmuchania roztworu gazem inercyjnym lub powietrzem albo na drodze zmniejszenia ciśnienia nad roztworem do około 0,1 ata. Pozostały roztwór poreakcyjny zawierający sporo nieprzereagowanej sorbozy, zużytkowuje się w znany sposób do wytwarzania 1-ksylozy, lub wyodrębnia otrzymany kwas 2-keto-1-gulonowy, również w znany sposób.

Przykład. W szklanej kolbie o objętości 500 ml posiadającej porowate dno, stanowiącej

płuczkę — bełkotkę, umieszczono 300 ml 20% roztworu 1-sorbozy, po czym rozpoczęto przepuszczać przez roztwór z prędkością około 0,2 litra na minutę mieszaninę tlenków azotu otrzymaną przez działanie kwasu azotowego na azotyn sodowy. Roztwór w kolbie badano co godzinę na zawartość kwasu 2-keto-1-gulonowego. Gdy zawartość ta wynosiła 2,5%, co nastąpiło po około czterech godzinach, przzerwano barbotaż tlenkami azotu, po czym barbotowano roztwór powietrzem przez 45 minut.

Z roztworu tego wyosobniono kwas 2-keto-1-gulonowy w znany sposób a nieprzereagowaną 1-sorbozę zawrócono do następnej szarży produkcyjnej. Gazy uchodzące z kolby w której zachodziła reakcja utlenienia 1-sorbozy, mieszano z powietrzem i przepuszczano przez bełkotkę napełnioną kwasem azotowym, po czym skroplono je, przepuszczając przez chłodnicę o temperaturze — 10°C. Ciekłe tlenki azotu wykorzystano w następnej szarży utlenienia, przeprowadzając je uprzednio stopniowo w gaz.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasu 2-keto-1-gulonowego przez utlenianie 1-sorbozy **znamienny tym**, że roztwór wodny 1-sorbozy traktuje się gazami nitrozowymi, zawierającymi głównie dwutlenek lub czterotlenek azotu w ilości mniejszej od stechiometrycznej, ewentualnie z dodatkiem powietrza, po czym usuwa się resztki tlenków azotu z roztworu i wyodrębnia utworzony kwas 2-keto-1-gulonowy w znany sposób.