



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238773

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 22 11 83
(21) PV 8661-83

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 275/06
// A 23 L 1/236

(40) Zveřejněno 15 05 85

(45) Vydáno 15 04 87

(75)

Autor vynálezu

NONDEK LUBOMÍR ing. CSc., CHVALOVSKÝ VÁCLAV dr. ing. DrSc.,
PRAHA, SCHMIDT JAROMÍR ing., ZVOLENĚVES

(54) Způsob čištění vodného roztoku sodné soli sacharinu

Způsob čištění vodného roztoku sodné soli sacharinu, při němž se nechá kontinuálně protékat vodný roztok sodné soli sacharinu o koncentraci 10 až 200 g/l sloupcem uhlíkatého adsorbentu ze skupiny zahrnující aktivní uhlí se specifickým povrchem 400 až 2 000 m²/g a velikostí částic 0,2 až 10 mm, porézní styren-divinylbenzenové kopolymery se specifickým povrchem 100 až 300 m²/g a velikostí částic 0,1 až 2 mm a silikagel modifikovaný chemicky vázanými oktaedecylovými skupinami, obsahující 5 až 20 % hmotových uhlíku a mající specifický povrch 100 až 400 m²/g průtokovou rychlostí pohybující se mezi 1 až 100 objemy uvedeného roztoku na jednotkový objem lože adsorbentu a hodinu, přičemž adsorpční schopnost adsorbentu se periodicky obnovuje vyplachováním zachycených nečistot organickými rozpouštědly, jako metanol, etanol či aceton.

Popsaný způsob čištění vodného roztoku sodné soli sacharinu představuje ekonomicky výhodné technologické řešení čistého sacharinu.

Vynález se týká způsobu čištění vodného roztoku sodné soli sacharinu používané jako umělé sladidlo.

Sacharin a jeho sodná sůl patří k nejrozšířenějším umělým sladidlům, a to jak samotná sodná sůl, či ve směsi s cyklamátem. Největší podíl světové produkce je vyráběn tzv. Remsen-Fahlbergovou syntézou, jejímž posledním stupněm je oxidace o-toluensulfonamidu. Surový sacharin obsahuje řadu nečistot, z nichž převažující je právě o-toluensulfonamid [J. Chromatogr. 268 (1983) 395, J. Chromatogr. 187 (1980) 249; J. Ass. Offic. Anal. Chem. 52 (1976) 1051].

V sedmdesátých letech se vyskytly pochyby o zdravotních důsledcích požívání sacharinu. Výsledkem mnoha zevrubných testů je závěr, že při užívání denní dávky 2,5 mg/kg živé váhy a den je riziko velmi malé pokud ovšem se jedná o čistý sacharin. Předpokládá se však, že nečistoty obsažené v sacharinu mohou mít kancerogenní účinky. Zvláště přísně je sledován obsah hlavní nečistoty: o-toluensulfonamid.

FAO/WHO (Codex Alimentarius Commission - Komise pro vypracování potravinového kodexu Organizace pro výživu a zemědělství při OSN a Světové zdravotnické organizaci) doporučuje maximální obsah o-toluensulfonamidu v sacharinu 100 ppm, přičemž v mnoha západoevropských státech, v nichž se sacharin může používat, je maximální dovolený obsah o-toluensulfonamidu menší než 100 ppm. (J. Chromatogr. 187 (1980) 249). V ČSSR čistota sacharinu zatím sledována nebyla a není ani předmětem zkoušek podle příslušné ČSN.

Čistota sacharinu vyráběného Remsen-Fahlbergovou syntézou může být do jisté míry ovlivněna podmínkami srážení sacharinu z reakčního roztoku získaného oxidací vodného alkalického roztoku o-toluensulfonamidu. Při uvedeném srážení se reakční roztok nejprve okyslí na pH 4 až 5, přičemž se vyloučí nezreagovaný amid. Po jeho odfiltrování se po dalším snížení pH vyloučí sacharin. Avšak ani za optimálních podmínek srážení nelze získat produkt, který by splňoval výše uvedená kritéria.

Takto vyráběný sacharin či jeho sodná sůl obsahuje cca 0,3 až 0,7 % o-toluensulfonamidu 3 000 až 7 000 ppm a další neznámé příměsi. Zmíněné koncentrace o-toluensulfonamidu v komerčním, dále nečistěném sacharinu a jeho sodné soli byly zjištěny autory tohoto patentu, přičemž způsob analýzy byl publikován v J. Chromatogr. 268 (1983) 395.

Vzhledem k rozdílné rozpustnosti sodné soli sacharinu a nepolárních nečistot, jako je zmíněný o-toluensulfonamid, v organických s vodou nemísitelných rozpouštědlech může být o-toluensulfonamid a jiné nečistoty odstraněny z vodného roztoku sodné soli sacharinu extrakcí uvedenými rozpouštědly. Tento postup je údajně využíván některými výrobci sacharinu: Daiwa Kasei K. K., Jpn Tokyo Koho 80 35092, Cl.: A23L4/236 (Appl. 4. 2. 1974); R. Deininger, E. Wolf, De Dos 2 730 861, Cl.: 07 D275/06 (Appl. 2. 8. 1976). V technologických podmínkách vyžaduje extrakční čištění nejen kontinuální extrakční kolonu, ale také regeneraci rozpouštědla užitého k extrakci. Ztráty rozpouštědla ve vodné fázi nejen zvyšují náklady na extrakci, ale znečišťují odpadní vody dalšími organickými látkami. Vedle čištění extrakčního je v patentové literatuře uvedeno i čištění chemické, které se však nezdá být technologicky i ekonomicky výhodnější než extrakce (DD 140 881 a 143 610).

Výše uvedené nedostatky jsou odstraněny způsobem čištění sodné soli sacharinu od nečistot typu o-toluensulfonamidu podle tohoto vynálezu, který spočívá v tom, že se kontinuálně nechá protékat vodný roztok sodné soli sacharinu o koncentraci 10 až 200 g/l sloupcem uhlíkatého sorbentu ze skupiny zahrnující aktivní uhlí se specifickým povrchem 400 až 2 000 m²/g a velikostí částic 0,2 až 10 mm, porézní styren-divinylbenzenové kopoly-mery se specifickým povrchem 100 až 300 m²/g a velikostí částic 0,1 až 2 mm a silikagel modifikovaný chemicky vázanými oktaedecylovými skupinami obsahující 5 až 20 % hmotových

uhlíku a mající specifický povrch 100 až 400 m²/g průtokovou rychlostí pohybující se mezi 1 až 100 objemy uvedeného roztoku na jednotkový objem lože adsorbentu a hodinu, přičemž adsorpční schopnost adsorbentu se periodicky obnovuje vyplachováním zachycených nečistot organickými rozpouštědly, jako je metanol, aceton či etanol.

Způsob čištění sodné soli sacharinu adsorpcí nečistot na uhlíkatých sorbentech je zřejmý z níže uvedených příkladů, které ani nevymezují ani neomezuji rozsah platnosti vynálezu,

Příklad 1

5 g porézního styren-divinylbenzenového kopolymeru, který obsahuje 50 % hmot. divinylbenzenu se specifickým povrchem 220 m²/g a velikostí částic 0,07 až 0,15 mm je suspendováno v 50 ml směsi voda-metanol (50/50 obj.) a suspenze přečerpána do kovové kolony o vnitřním průměru 6 mm a délce 15 cm. Po naplnění je kolona uzavřena a propláchnuta 50 ml destilované vody. Potom je kolonou čerpán roztok sodné soli sacharinu o koncentraci 10 g/l, který obsahoval 2 000 ppm o-toluensulfonamidu. Objemový průtok činí 1 ml/min. Měření je opakováno s roztokem sodné soli sacharinu o koncentraci 50 g/l obsahujícího 2 000 ppm o-toluensulfonamidu. Jeden objem sorbentu zbaví cca 100 objemů vodného roztoku sodného sacharinu výše uvedené příměsí.

Příklad 2

Sloupec sorbentu popsáný v příkladu 1, který je nasycen adsorbovaným o-toluensulfonemidem, takže koncentrace této nečistoty na výstupu z kolony je stejná jako koncentrace vstupní, se propláchne 50 ml metanolu. Objemová rychlost metanolu je rovna 1 ml/min. Potom se sloupec propláchne stejnou objemovou rychlostí 50 ml destilované vody. Na takto připravený sorbent se znovu uvádí roztok sodné soli sacharinu o koncentraci 50 g/l znečištěný 2 000 ppm o-toluensulfonamidu. Závislost výstupní koncentrace uvedené nečistoty na prošlém objemu čištěného roztoku sodné soli sacharinu je zcela stejná jako v příkladu 1.

Příklad 3

10 g silikagelu pro sloupcovou chromatografii o zrnění 40 až 60 μm a specifickém povrchu 280 m²/g se upraví silanizací okta-decyltrichlorsilanem tak, že množství chemicky vázané organické hmoty je 12,5 %. Takto upravený silikagel je naplněn do kovové kolony popsané v příkladu 1. Ze závislosti výstupní koncentrace o-toluensulfonamidu na prošlém množství roztoku sodné soli sacharinu je zřejmé, že jeden objem sorbentu zbaví cca 80 objemů vodného roztoku sodného sacharinu výše uvedené příměsí, jsou-li dodrženy podmínky uvedené v příkladu 1. Po regeneraci sorbentu metanolem a etanolem nebo acetonem podle podmínek uvedených v příkladu 2 je dosaženo nezměněné adsorpční kapacity.

Příklad 4

200 g aktivního uhlí se specifickým povrchem 990 m²/g a průměru výtlačků 2 až 3 mm a délce 3 až 6 mm je vařeno 30 min s 5 l destilované vody a naplněno do skleněné kolony o průměru 4 cm. Touto kolonou se vede technologický roztok surové sodné soli sacharinu o koncentraci 100 až 200 g/l, přičemž objemová rychlost průtoku je asi 10 ml/min. Po průchodu cca 2 l tohoto roztoku je odebrán vzorek, který se analyzuje kapalinovou chromatografií podle postupu uvedeného v J. Chromatogr. 268 (1983) 395. Stejně je analyzován i původní technologický roztok. Obsah o-toluensulfonamidu se po průchodu ložem aktivního uhlí sníží z více než 2 500 ppm na cca 100 ppm. Také koncentrace ostatních neidentifikovaných nečistot je snížena na zhruba jednu dvacetinu původní koncentrace.

Příklad 5

10 ml aktivního uhlí se specifickým povrchem 1 600 m²/g o zrnění 0,2 až 0,4 mm je mícháno a zahříváno s 100 ml destilované vody a naplněno po 15 minutách varu do skleněné trubice o vnitřním průměru 15 mm opatřené fritou na spodním konci. Ze sodné soli sacharinu prodávané v ČSSR jako umělé sladidlo Sacharin T-500 (n. p. Spolena Neratovice) se připraví roztok o koncentraci 50 g/l. Tento roztok je veden rychlostí 0,5 ml/min přes zmíněný sloupec aktivního uhlí. Po průchodu 50 a 200 ml uvedeného roztoku jsou odebrány vzorky a analyzovány vysoce účinnou kapalinovou chromatografií stejně jako výchozí roztok Sacharinu T-500. Z analýzy vyplývá, že obsah o-toluensulfonamidu a dalších nepolárních neidentifikovaných příměsí je podstatně snížen. Po vysrážení sacharinu zředěnou kyselinou chlorgevedíkovou a vysušení produktu je obsah o-toluensulfonamidu stanovený chromatograficky menší než 10 ppm, přičemž původní vzorek Sacharinu T-500 obsahuje více než 2 500 ppm o-toluensulfonamidu a neznámé množství neidentifikovaných nepolárních příměsí. Jeden objem uvedeného aktivního uhlí zachytí nečistoty z více než 100 objemů roztoku sodné soli sacharinu o výše uvedené koncentraci. Po regeneraci sorbentu etanolem podle podmínek uvedených v příkladu 2 je dosaženo původní adsorpční schopnosti.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob čištění vodného roztoku sodné soli sacharinu, vyznačující se tím, že se kontinuálně nechá protékat vodný roztok sodné soli sacharinu o koncentraci 10 až 200 g/l sloupcem uhlíkatého adsorbentu ze skupiny zahrnující aktivní uhlí se specifickým povrchem 400 až 2 000 m²/g a velikostí částic 0,2 až 10 mm, porézní styren-divinylbenzenové kopolymery se specifickým povrchem 100 až 300 m²/g a velikostí částic 0,1 až 2 mm a silikagel modifikovaný chemicky vázanými ektadecylevými skupinami obsahující 5 až 20 % hmot. uhlíku a mající specifický povrch 100 až 400 m²/g průtokovou rychlostí pohybující se mezi 1 až 100 objemy uvedeného roztoku na jednotkový objem lože adsorbentu a hodinu, přičemž adsorpční schopnost adsorbentu se periodicky obnovuje vyplachováním zachycených nečistot organickými rozpouštědly, jako je metanol, etanol či aceton.