

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56722

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 15

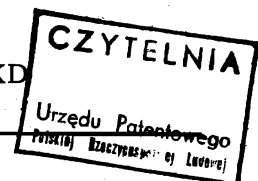
Zgłoszono: 28. III. 1967 (P 119 697)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 c 39/38

Opublikowano: 30. I. 1969

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 i/lub jego analogów lub ich soli i urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu 2-keto-1-gulonowego i/lub jego analogów lub ich prostych soli przez utlenienie 1-sorbozy i/lub jej analogów stosowanymi do tego celu utleniaczami i wydzielania produktów reakcji.

Związki te mogą stanowić bezpośrednie półprodukty do syntezy kwasu 1-askorbinowego zwanego witaminum C lub jego analogów posiadających znaczenie jako reduktory i antyutleniacze.

Znany jest sposób wytwarzania kwasu 2-keto-1-gulonowego lub jego soli metodą Reichsteina, polegający na acetonowaniu 1-sorbozy, utlenieniu otrzymanej dwuaceton-1-sorbozy i następnym hydrolitycznym rozszczepieniu produktu utlenienia. Chociaż metoda ta pozwala uzyskać produkt o wysokiej jakości, to jednak jej wielostopniowość powoduje duże straty surowcowe.

Znane są również metody otrzymywania kwasu 2-keto-1-gulonowego i jego analogów na drodze bezpośredniego utlenienia 1-sorbozy i jej analogów różnymi utleniaczami, lecz wydajności jakie się uzyskuje są niskie i między innymi dlatego metody te nie posiadają znaczenia przemysłowego. Próby utleniania sorbozy nadsiarczaniem potasu lub wodą utlenioną w obecności siarczanu żelazawego dały w wyniku znikome ilości produktu. Znana metoda utleniania sorbozy i jej analogów kwasem azotowym pozwala uzyskać żądane produkty z wydajnością około 5%. Odmiana tej metody stosująca mieszankę kwasu azotowego z kwasem azotowym

2

jest bardzo czasochłonna, przy czym wydajność jest niższa od 20%. W metodzie elektrolitycznego utleniania sorbozy uzyskuje się 14–35,5% pożądanego produktu.

5 Szczególnie rozpowszechniona jest metoda utleniania bardzo rozcieńczonych roztworów 1-sorbozy powietrzem w obecności platyny jako katalizatora. Ze względu na łatwość zatrucia katalizatora, metoda ta nie znajduje zastosowania przemysłowego, chociaż wydajność jej sięga 50% teorii. Ostatnio próbowano zastąpić katalizator platyny znaczną ilością soli miedziowych, co spowodowało powstawanie znacznych ilości sorbosonu.

15 Znane sposoby bezpośredniego utleniania 1-sorbozy cechuje również skomplikowany skład mieszaniny poreakcyjnej, co pociąga za sobą trudności wydzielania i oczyszczenia pożądanego produktu reakcji spośród znacznej ilości produktów ubocznych i produktów rozkładu.

20 Stwierdzono nieoczekiwanie, że normalny potencjał oksydacyjno-redukcyjny 1-sorbozy jest znacznie wyższy od normalnego potencjału oksydacyjno-redukcyjnego kwasu 2-keto-1-gulonowego. Produkt ten jest więc znacznie silniejszym reduktorem od substratu z którego powstał przez utlenienie. Fakt ten tłumaczy niskie wydajności kwasu 2-keto-1-gulonowego uzyskiwane w dotychczasowych sposobach bezpośredniego utleniania 1-sorbozy. Produkt powstały w pierwszych stadiach 25 procesu ulega następnie oksydatywnej destrukcji.

Stwierdzono, że można uzyskać kwas 2-keto-1-gulonowy i/lub jego analogi, to jest kwasy 2-keto-heksonowe, lub ich proste sole przez bezpośrednie utlenienie 1-sorbozy i/lub jej analogów, to jest ketoheksos z wydajnością przeszło 90% teorii, w sposób ciągły stosując przy tym różne utleniacze w bardzo szerokim zakresie, chociaż stosowanie niektórych z nich jest wyraźnie korzystniejsze, a innych wyraźnie gorsze. Wydzielanie czystego produktu z mieszaniny poreakcyjnej jest praktycznie niezależne od rodzaju stosowanego utleniacza i utlenianej keto-heksozy.

Wynalazek polega na ciągłym parcjalnemu utlenianiu wodnego roztworu 1-sorbozy lub keto-heksos z następującym sorbowaniem kwasów 2-keto-heksonowych w kolumnach anionitowych oraz uzupełnianiu ilości keto-heksosy w roztworze i powtórny parcjalny utlenianiu.

Urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku które umożliwia zamknięcie obiegu utlenianego i regenerowanego roztworu oraz doprowadzenie świeżej keto-heksosy i odprowadzanie powstałego kwasu 2-keto-heksonowego, pozwala na prowadzenie procesu w sposób ciągły.

W sposobie według wynalazku wykorzystuje się zasadę, że potencjał red-oks roztworu wyrażony np. za pomocą wskaźnika r_H zmienia się wraz ze stężeniem substancji ulegającej utlenieniu. Stwierdzono poza tym, że o ile 10% roztwór 1-sorbozy posiada r_H równe w przybliżeniu 20 to dla roztworu kwasu 2-keto-1-gulonowego wymieniona wartość r_H zostaje osiągnięta już przy stężeniu równym około 1%. Przy większym stężeniu roztwór tego kwasu wykazuje jeszcze większe zdolności redukcyjne, a w przypadku obecności utleniacza, kwas 2-keto-1-gulonowy pierwszy ulega oksydacyjnej destrukcji. Dla innych stężeń wartości punktów ekwipotencjalnych są inne.

Według wynalazku do roztworu keto-heksosy wprowadza się jedynie część wymaganej stechiometrycznie ilości utleniacza, tak aby powstał kwas 2-keto-heksonowy o takim stężeniu jakie powoduje mniejsze właściwości redukcyjne kwasu od właściwości redukcyjnych pozostałej w roztworze keto-heksosy.

Sposób według wynalazku nie jest ograniczony do ściśle określonego jednorazowo stosunku ilościowego utleniacza do surowca węglowodanowego. Stosunek ten jest zawsze znacznie mniejszy od stechiometrii, lecz jest tym większy im większe jest stężenie wyjściowe utlenianej keto-heksosy, co zostało przedstawione przykładowo dla 1-sorbozy na rysunku fig. 1.

Korzystnie byłoby pracować przy jak największym stężeniu początkowym keto-heksosy w roztworze reakcyjnym, z uwagi jednak na wzrastające równocześnie trudności rozdzielania składników mieszaniny poreakcyjnej wybór najlepszych parametrów procesu utleniania i rozdzielania zależy od możliwości techniczno-ekonomicznych.

Na przykład stosując 10% roztwór 1-sorbozy korzystnie stosuje się utleniacz w ilości około 8% w stosunku do wartości stechiometrycznej, przy czym otrzymuje się roztwór poreakcyjny o skła-

dzie około 0,85% kwasu 2-keto-1-gulonowego oraz 9,20% 1-sorbozy. Stosując 20% roztwór 1-sorbozy korzystnie stosuje się utleniacz w ilości wynoszącej około 12% wartości stechiometrycznej, uzyskując w roztworze poreakcyjnym około 17,6% 1-sorbozy i około 2,6% kwasu 2-keto-1-gulonowego.

Wynalazek nie eliminuje możliwości zastosowania nieznanych dotąd utleniaczy do przeprowadzenia tej reakcji, utleniaczy, które umożliwiałyby osiągnięcie szczególnie niskiej wartości punktu ekwipotencjalnego, to jest wyższej zawartości kwasu 2-keto-heksonowego przy niższej zawartości keto-heksosy w środowisku poreakcyjnym.

Usuwanie kwasów 2-keto-heksonowych z roztworu poreakcyjnego odbywa się według wynalazku w sposób ciągły, drogą sorpcji w kolumnach anionitowych. Anionyty umieszczone są w systemie kolumn w taki sposób, aby przepływający roztwór pooksydacyjny z chwilą wysycenia się złoży w jednej kolumnie mógł zostać przełączony do innej, zregenerowanej kolumny.

W przypadku, gdy roztwór pooksydacyjny zawiera kationy metaliczne, które mogą pochodzić np. od utleniacza, katalizatora lub zanieczyszczeń, przed zetknięciem z anionitem należy przeprowadzić go przez kolumnę kationitową celem zamiany kationów na jon wodorowy. Z kolumn anionitowych wypływa w sposób ciągły roztwór keto-heksosy o stężeniu niższym od pierwotnego o ilość powstałego, zatrzymanego w kolumnach anionitowych kwasu 2-keto-heksonowego. Roztwór ten dopływa do odbieralników z których dostaje się za pomocą pompy zasilającej do zbiorników przygotowawczych położonych wyżej od reaktora. W zbiornikach tych uzupełnia się skład roztworu przez dodanie świeżej keto-heksosy oraz ewentualnie katalizatora potrzebnego w reakcji utleniania i ewentualnie substancji buforowych o ile stosowany rodzaj utleniacza tego wymaga, po czym roztwór spływa w sposób ciągły do reaktora, w którym na skutek stałego doprowadzenia utleniacza następuje parcjalne utlenienie.

W reaktorze utrzymuje się stały poziom koncentracji kwasu 2-keto-heksonowego przez równomierne doprowadzanie świeżego roztworu i utleniacza i odprowadzanie roztworu parcjalnie utlenionego.

Kolumna anionitowa, która została wysycona kwasem 2-keto-heksonowym, ulega okresowo regeneracji drogą wyparcia zatrzymanego produktu rozcieńczonym roztworem kwasu mineralnego z następującym po tym przemyciem roztworem ługu w znany sposób, lub też od razu roztworem ługu. W pierwszym przypadku w wycieku uzyskuje się wolny kwas 2-keto-heksonowy, w drugim — jego odpowiednią sól. Roztwory te poddaje się odparowywaniu pod zmniejszonym ciśnieniem w celu otrzymania krystalicznych produktów. Jeżeli celem produkcji jest kwas askorbinowy, to wyciek z kolumny anionitowej, zwłaszcza po eluacji kwasem mineralnym wysyca się chlorowodorem, a następnie przez ogrzanie przeprowadza reakcję laktonizacji i enolizacji prowadzącą do powstania kwasu askorbinowego.

Proces utleniania 1-sorbozy prowadzi się w reaktorze wyposażonym odpowiednio w zależności od stosowanego rodzaju utleniacza.

W przypadku gdy utleniaczem jest np. kwas azotowy jako taki lub w mieszaninie z kwasem azotowym albo też inne typowe chemiczne utleniacze jak np. sole kwasu chlorowego czy bromowego proces prowadzi się w zwykłym stosowanym reaktorze z możliwością chłodzenia, ogrzewania i mieszania.

W przypadku utleniania elektrolitycznego reaktorem jest elektrolizator wyposażony w elektrody skonstruowane z odpowiedniego materiału. W przypadku gdy utleniaczem jest powietrze lub tlen gazowy w obecności odpowiedniego katalizatora, to reaktor może stanowić wieżę z odpowiednim wypełnieniem dla zwiększenia kontaktu cieczy z gazem.

Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku przedstawia fig. 2. Urządzenie to składa się z reaktora 1 służącego do utleniania, połączonego ze zbiornikiem podawczym surowców 9 oraz za pomocą przedłużonego przewodu rurowego poprzez filtr 2 przeznaczony do usuwania z roztworu ewentualnie porwanych z reaktora cząstek stałych, bezpośrednio z kolumną anionitową 5 lub z kolumną kationitową 3, dla zamiany ewentualnie obecnych w roztworze poreakcyjnym kationów metalicznych na wodorowe, która poprzez zbiornik 4 służący do odbierania roztworu pozbawionego kationów podłączona jest z kolumną anionitową 5, mającą za zadanie zatrzymanie kwasu 2-keto-heksonowego z przepływającego roztworu a przepuszczenie keto-heksozy.

Kolumna ta połączona jest z odbieralnikiem roztworu 1-sorbozy i/lub jej analogów z którego pompa 8 podaje roztwór do zbiornika przygotowawczego surowiec 9, który służy jednocześnie jako zbiornik podawczy tego roztworu do reaktora 1. Zbiornik 9 jest wyposażony w urządzenie podawcze sorbozy 11. Kolumna anionitowa 5 posiada dodatkowy dozownik 10 kwasu mineralnego lub wodorotlenku zasadowego służących do wypierania z niej produktu utleniania, oraz odbieralnik 6 roztworu kwasu 2-keto-1-gulonowego i/lub jego analogów lub ich soli.

Urządzenie przedstawione na fig. 2 stanowi więc w zasadzie układ zamknięty z punktu widzenia krążenia surowców.

Sposób otrzymywania kwasów 2-keto-heksonowych wyjaśnia bliżej następujący przykład prowadzenia procesu sposobem według wynalazku.

Przykład. Urządzenie przedstawione na rysunku wypełniono wodnym 10% roztworem 1-sorbozy. Roztwór ten znajdował się w ciągłym ruchu w kierunku wskazanym na fig. 2 z prędkością, zależną od szybkości reakcji zachodzącej w reaktorze. Do reaktora 1 dopływał ciągle utleniacz stanowiący kwas bromowy, ze stałą piętnastokrotnie mniejszą prędkością niż wynikało to z potrzeb stechiometrycznych w odniesieniu do ilości przepływającej przez reaktor 1-sorbozy.

W reaktorze utrzymywano w przybliżeniu stałą koncentrację kwasu 2-keto-1-gulonowego na po-

ziomie około 0,87%. Wypływający z reaktora roztwór przedostawał się przedłużonym przewodem rurowym poprzez filtr do kolumny anionitowej 5. Przedłużony przewód umożliwiał zupełne przereagowanie utleniacza zanim roztwór przedostał się do kolumn jonitowych.

Ponieważ roztwór poreakcyjny nie zawierał kationów ani zanieczyszczeń mechanicznych, został on bezpośrednio skierowany do kolumny anionitowej zawierającej słabo zasadowy anionit IR-45 w formie wodorotlenowej. W kolumnie tej został zatrzymany kwas 2-keto-1-gulonowy, a 1-sorboza przeszła do wycieku. Ta część 1-sorbozy jaka była początkowo również zatrzymana przez anionit, uległa następnie wyparciu w miarę napływu dalszych ilości kwasu 2-keto-1-gulonowego. Roztwór 1-sorbozy o koncentracji obniżonej przez utlenioną i związaną w złożu anionitowym część, dopływał poprzez odbieralnik 7, pompę 8 do zbiornika przygotowawczego 9, do którego dochodziła świeża 1-sorboza przez urządzenie podawcze 11. Ze zbiornika 9 roztwór dopływał w sposób ciągły do reaktora 1, w którym, jak już powiedziano zachodziła ciągła reakcja utleniania, na skutek doprowadzającego ciągle kwasu bromowego.

Po pewnym czasie, roztwór wypływający z jednej kolumny anionitowej wykazywał odczyn kwaśny. Po przełączeniu przepływu roztworu do drugiej nie pokazanej na rysunku zregenerowanej kolumny przemyto poprzednią kolumnę wodą, po czym wyeluowano z niej kwas 2-keto-1-gulonowy przez przemywanie 0,5—1,5 n kwasem solnym, który spływał do odbieralnika 6. Wyciek stanowił wodny roztwór kwasu 2-keto-1-gulonowego o stężeniu od około 7,5%. Roztwór ten odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze bliskiej pokojowej, uzyskując około 98% krystaliczny kwas 2-keto-1-gulonowy o temperaturze topnienia 170—171°C.

Kolumna anionitowa z której wyparto produkt za pomocą kwasu solnego, wymagała uaktywnienia 2% roztworem ługu.

Kwasy 2-keto-heksonowe związane w złożu anionitowym można wyprzeć również w cyklu zasadowym, przemywając kolumnę roztworem wodorotlenku amonu, sodu lub potasu, korzystnie o stężeniu 0,3—1,0 normalnym, uzyskując w eluacie sole tych kwasów.

Jeżeli ostatecznym celem jest otrzymanie kwasu askorbinowego, to otrzymany roztwór kwasu 2-keto-heksonowego przeprowadza się bezpośrednio znanymi sposobami w kwas askorbinowy.

Stosowany w sposobie według wynalazku system kolumn jonitowych może działać zarówno na zasadzie periodycznej jak też ciągłej. Szczególnie korzystne wyniki w operacji wypierania kwasów 2-keto-heksonowych lub ich soli uzyskuje się, stosując międzyoperacyjną ewakuację kolumn.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu 2-keto-1-gulonowego i (lub) jego analogów lub ich soli przez utlenienie 1-sorbozy lub jej analogów znanymi utleniaczami chemicznymi, znamienny tym, że

1-sorbozę i (lub) jej analogi poddaje się parcjalnemu utlenieniu, otrzymany roztwór po-reakcyjny zawierający kwas 2-keto-1-gulonowy i (lub) jego analogi, albo sole tych kwasów oraz znaczny nadmiar nieprzereagowanej 1-sorbozy i (lub) jej analogów przeprowadza się kolejno przez kationit i anionit lub tylko anionit, który wiąże otrzymany kwas a przepuszcza nieutlenione cukry do wycieku, kierowanego po uzupełnieniu świeżą 1-sorbożą i (lub) jej analogami, natomiast z anionitu wypiera się związany z nim kwas w znany sposób roztworami kwasów mineralnych, lub wodorotlenków zasadowych, przy czym proces prowadzi się metodą ciągłą.

2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz.

1. **znamiennie tym**, że składa się z reaktora (1) służącego do utleniania, połączonego ze zbiornikiem podawczym surowców (9), oraz za pomocą przedłużonego przewodu rurowego poprzez filtr (2) przeznaczony do oddzielania przepływającej cieczy od ciał stałych bezpośrednio z kolumną anionitową (5) lub z kolumną kationitową (3), połączoną dalej poprzez odbieralnik (4) roztworu pozbawionego kationitów z tą kolumną anionitową (5) zaopatrzoną w dodatkowy dozownik (10) kwasu mineralnego lub wodorotlenku zasadowego, oraz odbieralnik (6) gotowego produktu i odbieralnik (7) roztworu nieutlenionych surowców, do którego podłączona jest pompa (8) zasilająca zbiornik przygotowawczy (9) będący równocześnie zbiornikiem podawczym roztworu sorbozy do reaktora (1).

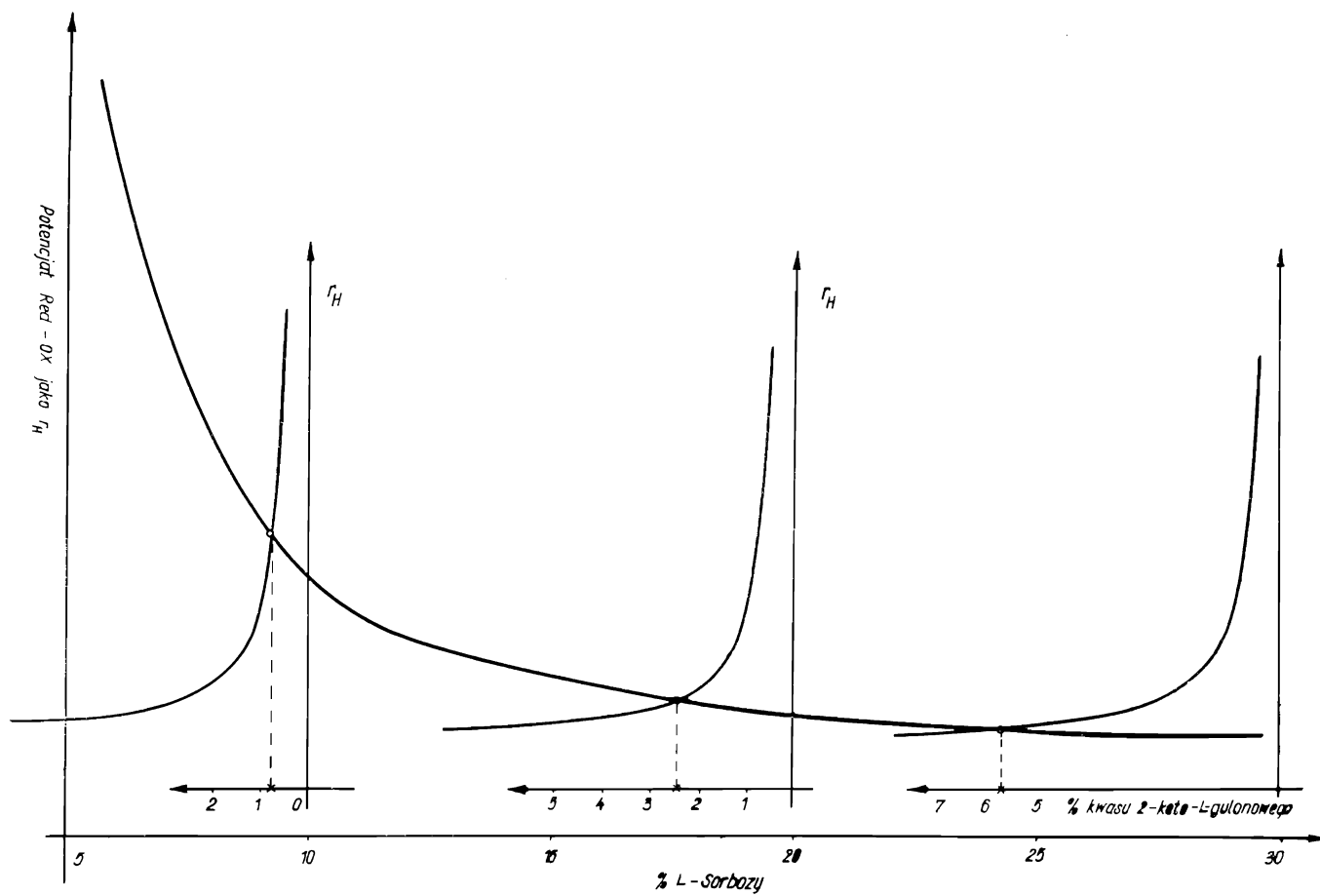


Fig.1

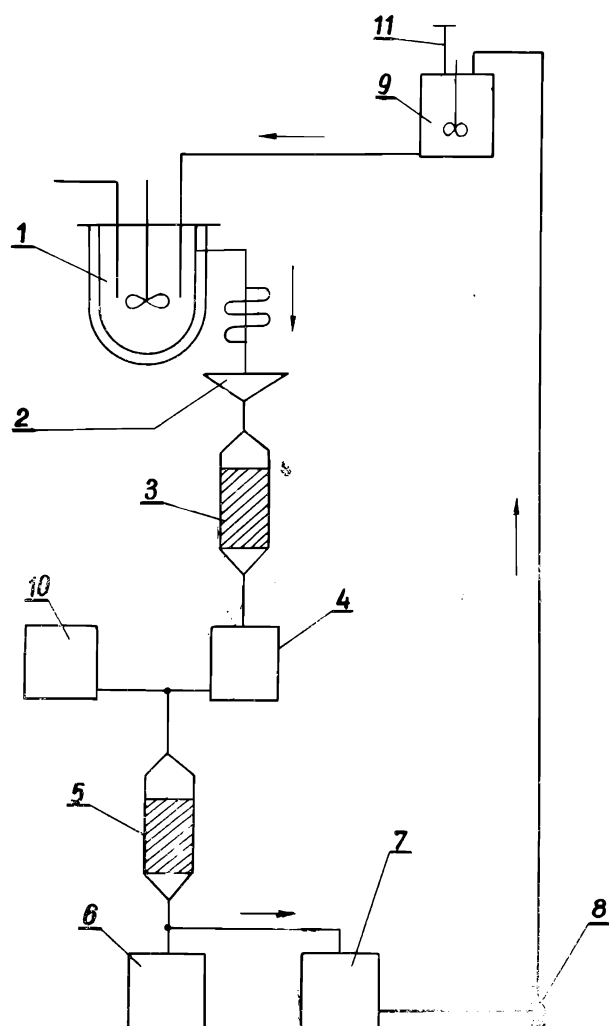


Fig. 2