



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlásené 22 12 77
(21) PV 8668-77

(40) Zverejnené 31 07 79
(45) Vydané 30 10 81

196886
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 H 3/00

(75)
Autor vynálezu

MISTRÍK EDMUND JURAJ, prof., Ing., CSc., NOVÁKY,
MASLONKA FRANTIŠEK, Ing. ZEMIANSKE KOSTOLANY

(54) Spôsob prípravy alkoholických cukrov hydrogenáciou monosacharidov

1

Vynález popisuje prípravu alkoholických cukrov katalytickou hydrogenáciou monosacharidov vodíkom pod tlakom, pri upravenom pH hydrogenovaných roztokov, s nasledovnou ionomeničovou úpravou produktu hydrogenácie.

Alkoholické cukry, najmä sorbitol a xylitol, sa používajú ako sladidlo pri diabetickej diéte, majú však aj širšie uplatnenie v kozmetike a ako náhrádka glycerínu v potravinárskom priemysle. Z alkoholických cukrov sa pripravujú oxyetyláciou povrchovo-aktívne látky. Dajú sa obecné použiť v chemickej syntéze všade, kde sa ako jedna zložka uplatňujú polyoly.

Príprava alkoholických cukrov je dávno známa, a to klasickým postupom, redukciou aldóz a ketóz sodíkovou amalgámou.

Je ich tiež možné pripravovať katalytickou hydrogenáciou za atmosferického tlaku vodíka, reakcia sa však uskutočňuje len veľmi pomaly. S Raneyovým niklom ako katalyzátorom je možné hydrogenovať d-xylozu ako 70 %-ný roztok v etanole. Je výhodné pred hydrogenáciou roztoky čeriť napr. aktívnym uhlím. Ďaleko účinnejšia je katalytická hydrogenácia monosacharidov na alkoholické cukry za zvýšeného tlaku vodíka, 5 až 20 MPa. Ako katalyzátory sa používajú nikel na kremeline, Raneyov nikel, nikel promotovaný chrómom, zmesný

2

nikel-kobal — chrómový katalyzátor a katalyzátory na báze medi.

Nevýhodou katalyzovanej hydrogenácie vodných roztokov monosacharidov je stúpanie ich kyslosti tvorbou oxykyselín Cannizarovou reakciou. Kyseliny môžu vznikáť aj z aldóz cez pyranózy, ich dehydrogenáciou a následnou hydratáciou. Kyseliny deaktivujú hydrogenačné katalyzátory, v dôsledku čoho sa znižuje rýchlosť hydrogenácie a dosahuje sa nižšia konverzia monosacharidov na alkoholické cukry.

Zlepšenie prípravy alkoholických cukrov sa dosahuje postupom podľa vynálezu, ktorým sa dosahujú vysoké výťažky čistých finálnych produktov.

Spôsob prípravy alkoholických cukrov hydrogenáciou monosacharidov, vykonáva sa podľa vynálezu pri tlaku vodíka alebo vodík obsahujúceho plynu 2 až 25 MPa, v prítomnosti hydrogenačných katalyzátorov, najvýhodnejšie niklových, násadovým alebo kontinuálnym spôsobom tak, že u hydrogenovaného roztoku s obsahom 5 až 50 % monosacharidov s výhodou pripravených hydrolýzou dreva, upravuje sa prídavkom alkalicky reagujúcich látok pH na hodnotu 7 až 10 a produkt hydrogenácie sa upravuje na kationaktívnych a aniónaktívnych ionomeničoch pri objemovej rýchlosti 0,5 až 5 l. h⁻¹ na 1 l ionomeničovej náplne.

Postup podľa vynálezu ukazujú ďalej uvedené príklady.

Príklad 1

V rotačnom autokláve z nehrdzavejúcej ocele, o obsahu 0,5 l urobila sa hydrogenácia 100 g 20 % vodného roztoku čistej xylózy, za prídavku 1,6 g katalyzátora, nikel na kremeline, ktorý obsahoval 49,1 % niklu. Prídavkom pevného kyslíčnika vápenatého upravilo sa pH hydrogenovaného roztoku na 8,4.

Hydrogenácia sa uskutočnila vo dvoch stupňoch. V 1. stupni pri 80 °C a v 2. stupni pri 110 °C. Tlak vodíka v autokláve sa udržiaval na 12,5 MPa. Po 90 minútach reakčného času sa dosiahla 98,3 %-ná konverzia xylózy.

Produkt hydrogenácie sa demineralizoval prietokom cez stĺpec katexu Wofatit KPS-200, Wofatit SBW pri objemovej rýchlosti 2,5 l.h⁻¹ na 1 lit. ionomeničovej náplne. Získal sa číry produkt, z ktorého sa kryštalizáciou pripravil xylitol s teplotou topenia 92,5 °C, vo výťažku 75,1 %.

Príklad 2

Kontinuálna hydrogenácia hydrolyzátu z bukových pilín sa vykonala v reaktore z nehrdzavejúcej ocele, dĺžky 4000 mm, o obsahu 2,8 l. Vodík a 1,129 kg.h⁻¹ hydrolyzátu sa privádzali do reaktora proti-prúdne. Ako katalyzátor sa používal kúskovitý Raneyov nikel, zrnienia 6 až 8 mm, s obsahom 41,83 % Ni v neaktivovanej zliatine. Hydrolyzát obsahoval 49,4 % hmot. sušiny tohto zloženia: xylóza 75,58 % hmot., arabinóza 8,9 % hmot., glukóza 4,24 % hmot. a galaktóza 6,82 % hmot., zbytok minerálne a neidentifikované látky. Prídavkom vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentrácii 10 % upravilo sa pH hydrogenovaného roztoku na 8,7. Kontinuálna

hydrogenácia sa uskutočnila vo dvoch stupňoch pri 14,5 MPa, v hornej časti reaktora pri 89 °C a v spodnej časti pri 121 °C.

Pri hydrogenácii sa dosiahla konverzia redukujúcich cukrov 95,7 %. Produkt hydrogenácie sa upravil na ionomeničoch Ostion KS a Ostion AT, pri objemovej rýchlosti 4,9 l.h⁻¹ na 1 lit. ionomeniča. Po zahutení sa kryštalizáciou získal xylitol s teplotou topenia 92,5 až 93 °C vo výťažku 93,2 %, počítané na hydrogenovanú xylózu. Pri úprave na ionomeničoch Amberlite pri objemovej rýchlosti 1,45 l.h⁻¹ na 1 lit. ionomeniča bol výťažok xylitolu 96,1 % počítané na spracovávanú xylózu. V matečných lúhoch po kryštalizácii bol arabitol, galaktitol a sorbitol, ako aj neredukovaný podiel monosacharidov.

Rovnakým spôsobom sa hydrogenovali aj predhydrolyzáty z bukových štiepok, ktoré sa pripravili pri výrobe celulózy. Z hydrogenátu sa izoloval xylitol vo výťažku 71,5 %, počítané na množstvo xylózy v predhydrolyzáte.

Príklad 3

V rotačnom autokláve z nehrdzavejúcej ocele, o objeme 5 l, sa hydrogenoval roztok 355 g arabinózy v 1419 g destilovanej vody. Prídavkom práškovitého kyslíčnika vápenatého sa upravilo pH roztoku na 8,6. Ako katalyzátor sa použilo 53,4 g práškovitého Raneyovho niklu. Hydrogenácia sa uskutočnila pri tlaku vodíka 12 MPa, v prvom stupni po dobu 90 min pri 80 °C a v druhom stupni tiež po dobu 90 min. pri 125 °C. Produkt hydrogenácie sa upravil na ionomeničoch Ostion KS a Ostion AT pri objemovej rýchlosti 0,7 l.h⁻¹ na 1 lit. ionomeniča. Po zahutení získal sa kryštalizáciou čistý arabitol s teplotou topenia 102,5 °C, vo výťažku, 87,2 %, počítané na hydrogenovanú arabinózu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy alkoholických cukrov hydrogenáciou monosacharidov pri tlaku vodíka alebo vodík obsahujúceho plynu 2 až 25 MPa, v prítomnosti hydrogenáčnych katalyzátorov, najvýhodnejšie niklových, násadových alebo kontinuálnym spôsobom, vyznačuje sa tým, že u hydrogenovaného roztoku s obsahom 5 až 50 % mo-

nosacharidov, s výhodou pripravených hydrolyzou dreva, upravuje sa prídavkom alkalicky reagujúcich látok pH na hodnotu 7 až 10 a produkt hydrogenácie sa upravuje na kationaktívnych a aniónaktívnych ionomeničoch, pri objemovej rýchlosti 0,5 až 5 l.h⁻¹ na 1 l ionomeničovej náplne.