

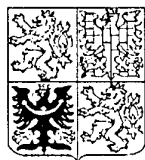
# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

# 279 703

ČESKÁ  
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

- (21) Číslo přihlášky: **6600-90**  
(22) Přihlášeno: 21. 12. 90  
(40) Zveřejněno: 15. 07. 92  
(47) Uděleno: 04. 04. 95  
(24) Oznámeno udělením ve Věstníku: 14. 06. 95

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**B 01 J 38/74**

**B 01 J 38/02**

**B 01 J 38/48**

**B 01 J 38/00**

// C 01 G 39/02, C 01 G 39/00

(73) Majitel patentu:

VÚFB, a.s., Praha, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Dostál Jindřich ing., Praha, CZ;

Prchlík Jaroslav ing. CSc., Praha, CZ;

Dufek Vladimír, Kamenný most, CZ;

(54) Název vynálezu:

**Způsob regenerace molybdenového  
katalyzátoru z roztoků po epimerizaci  
aldóz**

(57) Anotace:

Řešení se týká regenerace molybdenového katalyzátoru z roztoků po epimerizaci aldóz. Sloučeniny molybdenu, zachycené na karborafin a slabě bázičké iontoměnič jsou po desorpci vodným roztokem amoniaku převedeny žháním na oxid molybdenový, který po rozpuštění ve vodném roztoku amoniaku poskytuje molybdenan amonný. Molybdenan amonný tetrahydrát, vykrystalovaný z vody, je přímo použitelný pro další katalýzu epimerizace aldóz. Molybdenan amonný tetrahydrát se používá při výrobě ribózy, poloproduktu technologie vitamínu B<sub>2</sub>.

CZ 279 703 B6

Vynález se týká způsobu regenerace molybdenového katalyzátoru z roztoků po epimerizaci aldóz.

Epimerizace aldopentóz ve vodném roztoku, katalyzovaná  $\text{Mo}^{6+}$  ionty, byla poprvé popsána V. Bílikem (Chem. zvesti 26, 372, 1972). Při odpovídajících podmínkách reakce lze získat rovnovážnou směs, jejíž složení je charakteristické pro každou dvojici epimerů, např. pentóz (D-arabinóza : D-ribóza = 6 : 3, D-xylóza : D-lyxóza = 10 : 9). Metoda epimerizace aldopentóz za použití molybdenového katalyzátoru byla později zdokonalena. Ke směsi D-arabinóza a molybdenový katalyzátor byla přidána kyselina boritá. Reakce byla provedena v nevodném rozpouštědle. Konverze D-arabinózy na D-ribózu byla 95 % (AO č. 276 372).

Epimerizace D-arabinózy na D-ribózu představuje jednu z nejefektivnějších možností získání tohoto relativně drahého sacharidu, který je jedním ze základních poloproduktů při výrobě vitamínu  $\text{B}_2$  (riboflavinu). Z technologického hlediska je epimerizace D-arabinózy, katalyzovaná  $\text{Mo}^{6+}$  ionty, relativně snadno proveditelná, potřebné suroviny jsou dostupné. Jedním z faktorů, který však silně ovlivňuje ekonomiku tohoto procesu, je regenerace molybdenového katalyzátoru, neboť molybden amonný je drahou komponentou. Současně je nutno si uvědomit otázku čištění odpadních vod od sloučenin molybdenu. Regenerace molybdenového katalyzátoru je proto jedním z klíčových problémů katalytické epimerizace.

Doposud bylo řešeno odstranění molybdenového katalyzátoru z reakčního roztoku po skončení epimerizace D-arabinózy vysrážením sulfidu molybdenového (AO č. 247 523) a jeho konverzi na molybden amonný působením peroxidu vodíku ve zředěném roztoku amoniaku (AO č. 272 172).

Nevýhody tohoto způsobu jsou práce s jedovatým sirovodíkem, vysoké zasolení filtrátu sacharidů a nutná vysoká čistota vstupního sulfidu sodného.

Aplikace iontoměničů (DOS 2 923 268) při odstranění molybdenového katalyzátoru z reakčního roztoku po skončení epimerizace aldóz neřeší otázku zpětného získání molybdenového katalyzátoru v katalyticky aktivní formě.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob regenerace molybdenového katalyzátoru z roztoků po epimerizaci aldóz podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že je proveden v následujících etapách:

- 1) zachycení sloučenin molybdenu s nižším oxidačním stupněm než VI na karborafin mícháním při teplotě 10 °C až 40 °C po dobu 10 min až 120 min, s výhodou 60 min;
- 2) zachycení molybdenu v oxidačním stupni VI na slabě bázičném iontoměničči na bázi styrendivinylnbenzenového kopolymeru v  $\text{OH}^-$  cyklu, použitým v kolonovém nebo vsádkovém uspořádání při teplotě 10 °C až 40 °C;
- 3) vytěsnění sloučenin ze sorbentů, které obsahují molybden v různých oxidačních stupních, 2 až 10%-ním, s výhodou 4%-ním vodným roztokem amoniaku;
- 4) žihání získaných sloučenin molybdenu při teplotě 300 °C až 790 °C, s výhodou 650 °C, na oxid molybdenový;

- 5) rozpuštění získaného oxidu molybdenového ve vodném roztoku amoniaku o koncentraci 5 % až 25 %, s výhodou 20 % a krystalizace tetrahydrátu molybdenanu amonného z vody.

Výhodou způsobu podle vynálezu je to, že získáme krystalický molybdenan amonný, který lze přímo použít pro další epimerizaci.

Použitý postup maximálně využívá značného rozdílu v afinitě sacharidů a sloučenin molybdenu k použitým sorbentům. Přitom je tato metoda k sacharidům velmi šetrná, takže nedochází k jejich destrukci a následně vysokým ztrátám. Konečné převedení katalyticky inaktivních sloučenin molybdenu na stálou formu oxidu molybdenového je provedeno jednoduchou metodou oxidace sloučeniny vzdušným kyslíkem za vyšší teploty s výtěžkem nad 90 %.

Závěrem lze konstatovat, že metoda je jednoduchá, snadno proveditelná s minimálními náklady na zařízení, chemikálie a ekologii a zároveň s vysokým výtěžkem.

Uvedený příklad provedení způsobu regenerace molybdenového katalyzátoru z roztoků po epimerizaci aldóz podle vynálezu vynález neomezuje, ale dokládá.

#### Příklad

1 250 g D-arabinózy, 1 625 g kyseliny borité a 50 g molybdenanu amonného tetrahydrátu se míchá 2 hodiny za teploty 81 °C v 5 625 ml etanolu. Po oddestilování 5 000 ml rozpouštědla se odparek zředí 600 ml vody. Vyloučená kyselina boritá se separuje a důkladně promyje 1 000 ml vody. Filtrát se míchá 1 hodinu se 100 g karborafinu. Karborafin zachytíme na papírovém filtru a promyjeme 500 ml vody. Čirý filtrát necháme protékat rychlostí 33 ml/min kolonou o průměru 40 mm, naplněnou 700 ml slabě zásaditého iontoměniče WOFATIT AD-41 v OH<sup>-</sup> cyklu.

Karborafin (100 g) je dále suspendován v 500 ml 4%-ního amoniaku za míchání 1 hodinu. Filtrací a promytím karborafinu 500 ml vody byl získán eluát "A".

Iontoměničem se nechá protékat 2 100 ml 4%-ního amoniaku 40 až 60 minut. Získá se eluát "B".

Oba roztoky "A" a "B" se spojí a odpaří do sucha. Odparek se zhomogenizuje v třecí misce a žihá se při teplotě 650 °C 2 hodiny. Získaný nažloutlý práškovitý oxid molybdenový se rozpustí ve 150 ml 20%-ního amoniaku. Po odpaření 100 ml rozpouštědla krystaluje molybdenan amonný tetrahydrát z vody.

Výtěžek: 44,52 g tj. 89,04 % (teorie).

## P A T E N T O V É     N Á R O K Y

1. Způsob regenerace molybdenanového katalyzátoru z roztoků po epimerizaci aldóz, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je proveden v následujících etapách:
  - 1) zachycení sloučenin molybdenu s nižším oxidačním stupněm než VI na karborafin za míchání při teplotě 10 °C až 40 °C po dobu 10 min až 100 minut,
  - 2) zachycení molybdenu v oxidačním stupni VI na slabě bázičném iontoměničči na bázi styrendivinylnbenzenového kopolymeru v OH<sup>-</sup> cyklu, použitím v kolonovém nebo vsádkovém uspořádání při teplotě 10 °C až 40 °C,
  - 3) vytěsnění sloučenin ze sorbentů, které obsahují molybden v různých oxidačních stupních, 2% až 10% vodným roztokem amoniaku,
  - 4) žihání získaných sloučenin molybdenu při teplotě 300 °C až 790 °C na oxid molybdenový,
  - 5) rozpuštění získaného oxidu molybdenového ve vodném roztoku amoniaku o koncentraci 5 % až 25 % a krystalizace tetrahydrátu molybdenanu amonného z vody.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se etapa 1) provádí 60 minut.
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se etapa 3) provádí 4% vodným roztokem amoniaku.
4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se etapa 4) provádí při teplotě 650 °C.
5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se etapa 5) provádí ve vodném roztoku amoniaku o koncentraci 20 %.

---

Konec dokumentu

---