



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 20 11 80
(21) (PV 7935-80)

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 02 85

218314
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/96//
C 07 C 59/205
(C 07 C 59/205,
59/215)
C 07 D 307/62

(75)

Autor vynálezu

NONDEK LUBOMÍR ing. CSc., MÁLEK JAROSLAV dr. ing. CSc.,
FIALOVÁ MARIE ing., CHVALOVSKÝ VÁCLAV dr. ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob reaktivace platinových a paládiových katalyzátorů
pro katalytickou oxidaci 2,3;4,6-di-O-isopropyliden-L-sorbózy
na 2,3;4,6-di-O-isopropyliden-2-keto-L-gulonovou kyselinu

1

2

Podstata způsobu reaktivace platinových a paládiových katalyzátorů používaných při katalytické oxidaci 2,3;4,6-di-O-isopropyliden-L-sorbózy na 2,3;4,6-di-O-isopropyliden-2-keto-L-gulonovou kyselinu podle vynálezu spočívá v tom, že se použitý deaktivovaný katalyzátor promývá po dobu až 10 hodin za teploty 20 až 120 °C vodou, metanolem, acetonem nebo toluenem nebo jejich směsí v množství 0,5 až 50 litrů na litr katalyzátoru, načež se uvede při teplotě 20 až 100 °C po dobu až 10 hodin ve styk s vodným roztokem formaldehydu o koncentraci 0,1 až 10 % hmot., obsahujícím 0,1 až 10 % hmot. hydroxidu, uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu sodného nebo draselného. Uvedený vodný roztok formaldehydu se ke směsi přidává v množství 50 až 500 ml na 1 díl hmot. platiny nebo paládía.

2,3;4,6-di-O-isopropyliden-2-keto-L-gulonová kyselina je jedním z meziproduktů Reichsteinovy syntézy vitamínu C.

Předmětem vynálezu je způsob reaktivace platinových a paládiových katalyzátorů, používaných při katalytické oxidaci 2,3,4,6-di-O-isopropyliden-L-sorbózy (DIS) na 2,3,4,6-di-O-isopropyliden-2-keto-L-gulonovou kyselinu (DKG).

2,3,4,6-di-O-isopropyliden-2-keto-L-gulonová kyselina (DKG) je jedním z meziproduktů Reichsteinovy syntézy vitamínu C a je dosud převážně vyráběna z 2,3,4,6-di-O-isopropyliden-L-sorbózy oxidací chlornanem. Výhodou katalytické oxidace je prakticky bezodpadová technologie výroby DKG.

Vynález navazuje na AO č. 216 309, týkající se způsobu přípravy DKG katalytickou oxidací 2,3,4,6-di-O-isopropyliden-1-sorbózy (DIS).

Platinové a paládiové katalyzátory používané v oxidaci DIS na DKG [viz například NSR patent č. 2 123 621] se snadno deaktivují buď působením dusíkatých, sirných nebo jiných nečistot přítomných ve výchozí DIS [Advan. Carbohydr. Chem. 17, 169 [1962]], nebo tvorbou nečistot vzniklých během oxidace DIS kyslíkem. Příčinou deaktivace může být však i samotné pokrytí aktivních center na povrchu katalyzátoru kyslíkem (NSR patent č. 2 123 621). Desaktivace katalyzátoru může být tak hluboká, že oxidační reakce se zcela zastaví. Jedinou cestou, jak zužitkovat deaktivovaný katalyzátor, je jeho spálení a regenerace drahého kovu. Jedním ze způsobů jak zmírnit deaktivaci katalyzátoru je předřazená adsorbce nečistot přítomných ve výchozí DIS na aktivním uhlí. Tento způsob čištění je však málo praktický a neekonomický. Další možnost, jak potlačit otravu katalyzátoru, spočívá v použití velmi čisté rekrystalované DIS; rekrystalizace DIS však je spojena s nutností regenerace rozpouštědla a jistou ztrátou DIS. Desaktivace katalyzátoru, k níž dochází během oxidačního procesu, je možno významně zabránit použitím snížené rychlosti přidávání kyslíku do reakční směsi, jak navrhuje NSR patent č. 2 123 621; snížení rychlosti nastříkovaného kyslíku však současně vede k významnému snížení kapacity oxidačního reaktoru.

Autoři vynálezu nyní našli, že shora uvedené příčiny deaktivace paládiových a platinových katalyzátorů v oxidaci DIS na DKG lze překvapivě snadno odstranit použitím způsobu vhodného jak pro přetržitý, tak nepřetržitý proces oxidace a jak pro práškové, tak granulované nebo tabletové katalyzátory.

Podstatou vynálezu je způsob reaktivace platinových nebo paládiových katalyzátorů, při němž se práškový, granulovaný nebo tabletový paládiový nebo platinový katalyzátor se sníženou oxidační aktivitou promývá po dobu až 10 hodin při teplotě 10 až 120 °C toluenem, acetonem, methanolem nebo vodou, nebo jejich směsí v množství 0,5 až 50 litrů na litr katalyzátoru, a dále vodným alkalickým roztokem formaldehydu

o koncentraci 0,1 až 10 % hmot., obsahujícím 0,1 až 10 % hmot. hydroxidu, uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu sodného nebo draselného, načež se reaktivovaný katalyzátor opět použije v oxidační reakci. Uvedený vodný roztok formaldehydu se ke směsi přidává v množství 50 až 500 ml na 1 díl hmot. platiny nebo paládía.

Výhodou způsobu podle vynálezu je možnost opakovat reaktivaci katalyzátoru bez významnější ztráty jeho aktivity.

Dále uvedené příklady provedení blíže popisují způsob podle vynálezu, aniž by omezovaly nebo vymezovaly rozsah jeho platnosti.

Příklad 1

Ve skleněné koloně o průměru 15 mm se mezi dvě vrstvy dixonových kroužků umístí 30 cm vysoký sloupec obsahující 20 g katalyzátoru (2,5 % Pt/C) o zrnění 2 mm. V souproutěm uspořádání se při teplotě 80 °C na horní konec lože přivádí vodně alkalický roztok DIS (10 % hmot.) rychlostí 1 ml/min a vzduch rychlostí 50 ml/min. Po dvaceti hodinách, kdy se konverze DIS na DKG ustálí na 69 %, je bezbarvý roztok čisté DIS (teplota tání 75 až 78 °C) nahrazen vodně alkalickým roztokem technické DIS (teplota tání 62 až 66 °C) se stejnou koncentrací DIS a alkálií a při stejné rychlosti nástřiku a reakční teplotě. Konverze DIS na DKG po pěti hodinách poklesla z uvedených 69 na 15 %. Poté se uvádění vodně alkalického roztoku DIS a vzduchu do kolony přeruší, katalyzátor se po dobu 30 minut promývá při teplotě 50 °C směsí acetonu a toluenu (objemově 1:1) rychlostí 1 ml/min a poté čistým acetonem po dobu 10 minut a při stejné teplotě a rychlosti promývání. Nečistoty, které přejdou do směsi toluenu a acetonu, mají intenzivně žlutou barvu. Dále se katalyzátor jednu hodinu promývá v nepřítomnosti kyslíku původním roztokem čisté DIS, přičemž se teplota v loži katalyzátoru zvýší z 50 na 80 °C. Poté se obnoví přívod kyslíku na původní hodnotu, přičemž po pěti hodinách oxidace DIS na DKG činí konverze 65 %.

Příklad 2

Ve výše popsaném zařízení je oxidována DIS na DKG na 20 g paládiového katalyzátoru (2,5 % Pd/C) se zrněním 4 mm. V protiprouděm uspořádání je nastříkován 1 ml/min vodně alkalického 10% roztoku čisté DIS, při teplotě 75 °C a při rychlosti průtoku 20 ml/min. Během 12 hodin poklesne aktivita katalyzátoru a počáteční konverze DIS na DKG se sníží z 83 % na 7,5 %. Poté se zastaví přívádění kyslíku i vodně alkalického roztoku DIS, teplota se sníží na 40 °C a na katalyzátor se po dobu 5 hodin přivádí čistý aceton rychlostí 1 ml/min. Dále se

katalyzátor promývá za teploty 20 °C 5% roztokem hydroxidu sodného s přídavkem 1 % formaldehydu rychlostí 1 ml/min po dobu 30 min. Po obnovení nástřiku vodně alkalického roztoku DIS se během 30 minut teplota zvýší z 20 na 75 °C a do reaktoru se uvádí kyslík rychlostí 20 ml/min. Konverze DIS na DKG změřená po 30 minutách od okamžiku obnovení průtoku kyslíku činí 65 %.

Příklad 3

Do vsádkového skleněného reaktoru opatřeného přívodem plynu pod hladinu kapaliny, míchadlem, teploměrem a odvodem odplynu se vnese 5 g práškového katalyzátoru 5 % Pd/C o zrnění 0,05 až 0,25 mm a 200 ml vodného roztoku obsahujícího 20 g

DIS na 6,5 g uhličitanu sodného a při teplotě 100 °C se po dobu 10 hodin a za silného míchání (2500 ot/min) uvádí pod hladinu vzduch rychlostí 50 ml/min. Počáteční reakční rychlost odpovídající tvorbě 2,5 kg DKG/h . kg Pd (příklad 1) se během 5 opakovaných pokusů sníží na 0,1 kg DKG/h . kg Pd. Oxidační reakce se přeruší, katalyzátor se oddělí z reakčního roztoku filtrací, míchá se po dobu 1 hodiny se 100 ml vodného 5% roztoku KOH s přídavkem 5 % formaldehydu při teplotě 0 °C. Katalyzátor se odfiltruje, promyje 100 ml studené destilované vody a znovu vsadí do oxidační reakce. Za stejných reakčních podmínek uvedených shora se dosáhne reakční rychlosti oxidace DIS odpovídající tvorbě 3,7 kg DKG/h . 1 kg Pd.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob reaktivace platinových a paládiových katalyzátorů pro katalytickou oxidaci 2,3;4,6-di-O-isopropyliden-L-sorbózy na 2,3;-4,6-di-O-isopropyliden-2-keto-L-gulonovou kyselinu kyslíkem nebo směsí kyslíku s dusíkem za atmosférického tlaku nebo zvýšeného tlaku, vyznačený tím, že se použítý, deaktivovaný katalyzátor promývá po dobu až 10 hodin a za teploty 20 až 120 °C vodou, metanolem, acetonem nebo toluenem

či jejich směsí v množství 0,5 až 50 litrů na litr katalyzátoru a poté se uvede při teplotě 20 až 100 °C po dobu až 10 hodin ve styk s vodným roztokem formaldehydu o koncentraci 0,1 až 10 % hmot., obsahujícím 0,1 až 10 % hmot. hydroxidu, uhličitanu či hydrogenuhličitanu sodného nebo draselného, v množství 50 až 500 ml uvedeného vodného roztoku formaldehydu na 1 díl hmot. platiny či paládía.