



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.III.1968 (P 126 062)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 29. II. 1972

Kl. 12 o, 15

MKP C 07 c, 59/38

UKD

Twórca wynalazku: Romuald Bogoczek

Właściciel patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego, Gliwice
(Polska)

Sposób otrzymywania alifatycznych kwasów hydroksy- lub ketohydroksymonokarboksylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania rozpuszczalnych w wodzie alifatycznych kwasów hydroksymonokarboksylowych lub keto-hydroksymonokarboksylowych, które są pierwszymi kwaśnymi produktami w łańcuchowej reakcji utleniania środkami chemicznymi lub elektrochemicznymi monocukrów, dwucukrów lub heksytoli.

Sposób według wynalazku nawiązuje do polskich opisów patentowych nr 56362 i 56772, gdzie surowiec węglowodanowy utlenia się w sposób częściowy i ewentualnie ciągle, z jednoczesnym usuwaniem powstających kwasów ze środowiska reakcji za pomocą żywic jonowymiennych.

Sposoby te posiadają swoje niedogodności, wynikające m. in. stąd, że w roztworze musi istnieć pewna dość znaczna koncentracja powstałego kwasu, aby proces sorpcji na jonitach umieszczonych poza reaktorem lub w samym reaktorze, mógł przebiegać sprawnie. W związku ze stosunkowo małą zdolnością wymienną żywic anionowymiennych nie przewyższającą na ogół jednego gramorównownika na litr żywicy ilość stosowanej żywicy w stosunku do roztworu utlenianego jest tak duża, że utrudnia prowadzenie procesu technologicznego. Szczególne utrudnienia powstają w związku z tym, gdy utlenianie przeprowadza się na drodze elektrolitycznej w elektrolizerze, gdzie znaczną objętość muszą zajmować elektrody. Niezależnie od tego sposoby te wymagają zużywania znacznych ilości

2

pomocniczych surowców przy regeneracji ziół sorpcyjnych.

Wymienione niedogodności usuwa sposób według wynalazku. Istotą sposobu według wynalazku jest wyprowadzanie kwaśnych produktów reakcji ze środowiska reakcji na zewnątrz poprzez półprzepuszczalne błony jonowymienne z wykorzystaniem zjawiska elektrodializy, a to w czasie, kiedy wciąż trwa proces utleniania. Samo usuwanie kwasów z roztworów poreakcyjnych za pomocą elektrodializy jonowymiennej nie jest nowe, wynalazkiem jest prowadzenie tego procesu jednocześnie z trwającym procesem utleniania a to tak, aby proces utlenienia był wolniejszy niż proces usuwania kwasu z roztworu reakcyjnego, co udaje się regulować przez odpowiednio zwolnioną szybkość dostarczania utleniacza.

Sposób ten najlepiej można przeprowadzić za pomocą urządzenia, istota którego jest przedstawiona na fig. 1. Reaktor 1 który może być zarówno typowym reaktorem stosowanym w przemyśle chemicznym lub elektrolizerem, w zależności od tego, czy stosowany utleniacz jest utleniaczem chemicznym, najlepiej niejonowym, lub elektrochemicznym, jest wyposażony dodatkowo w membranę anionitową 2 i membranę kationitową 3, w mieszkadło oraz elektrody 4 i 5 wytwarzające pole elektryczne zgodnie z charakterystyką membran jonowymiennych.

W procesie przebiegającym według wynalazku

do reaktora dochodzi stale surowiec węglowodanowy ze zbiornika 6 jak również dochodzi odpowiednio dobrany utleniacz ze zbiornika 7. Na skutek zachodzącej reakcji utleniania, powstaje w mieszaninie reakcyjnej kwas, który wędruje w istniejącym polu elektrycznym w kierunku anionowymiennej membrany 2, przez którą przenika do przestrzeni pozamembranowej i skąd następnie zostaje w postaci roztworu odprowadzony do odbieralnika produktu 8. Kationy obecne ewentualnie w roztworze reakcyjnym wędrują w kierunku membrany 5, przez którą przenikają i zostają z reaktora odprowadzone jako roztwór wodorotlenków metali do zbiornika 9.

Szybkość dozowania utleniacza do reaktora powinna być początkowo wielokrotnie mniejsza od ekwiwalentnej szybkości dozowania innych surowców, tak aby w roztworze znajdował się stale duży nadmiar nieutlenionego węglowodanu lub alkoholu wielowodorotlenowego.

Z przestrzeni pozamembranowej odprowadza się roztwór produktów, który zużytkowuje się zgodnie z jego przeznaczeniem.

W szczególności sposobem według wynalazku otrzymuje się kwas 2-keto-L-gulonowy lub jego analogi, kwas D-gulonowy lub jego izomery lub kwas laktobionowy i jego analogi, przez utlenienie L-sorbozy lub jej analogów, D-glikozy lub jej izomerów, laktozy lub innych redukujących dwucukrów, względnie ich mieszanin, przy czym utleniaczami są znane utleniacze chemiczne lub elektrochemiczne, z tym, że surowiec utlenia się w sposób parcjalny utrzymując w mieszaninie reakcyjnej wielokrotnie wyższe stężenie surowca węglowodanowego od stężenia powstającego produktu, który zostaje in statu nascendi usuwany ze środowiska reakcyjnego na drodze elektrodializy jonowymiennej.

Przykład I. W uproszczonym aparacie do elektrodializy o różnicy potencjałów elektrod 2,1 V, oddzielonych parą jonowymiennych błon półprzepuszczalnych typu Zerolit K-20 i Zerolit A-20, umieszczono 400 ml 10%-owego wodnego roztworu D-mannozy. Do roztworu dodano 15 g katalizatora platynowego, stanowiącego platynę osadzoną w 5-ciu procentach na węglu aktywnym, po czym roztwór zaczęto intensywnie mieszać. Roztwór ogrzano do 65°C, i utrzymując taką temperaturę, wkraplano z prędkością 5 ml na godzinę, 25 ml perhydrołu. Jednocześnie odprowadzano z komory anionitowej, oddzielonej od roztworu reakcyjnego membraną anionowymienną, roztwór wodny kwasu D-mannonowego, z prędkością około 280 ml na godzinę. Proces ten prowadzono przez sześć godzin. Po tym czasie stężenie mannozy w roztworze utlenianym było bliskie zeru procent, a wodnego roztworu kwasu D-mannonowego oznaczonego alkalimetrycznie otrzymano około 1700 ml o stężeniu około 2,2%.

Roztwór ten zawierał około 37 g kwasu D-mannonowego, co wynosi około 95% wydajności teoretycznej.

5 Przykład II. W urządzeniu podobnym jak w przykładzie I, lecz o różnicy potencjałów elektrod 3,2 V umieszczono około 370 ml 5%-owego roztworu wodnego D-fruktozy. Po dodaniu do roztworu 10 g 7% katalizatora palladowego którego nośnikiem
10 był węgiel aktywny, zaczęto roztwór mieszać. Po ogrzaniu roztworu do temperatury około 50°C zaczęto wkraplać 15% roztwór wodny nadtlenku wodoru w całkowitej ilości około 55 ml, z prędkością około 20 ml na godzinę. Jednocześnie w przestrzeni poza membraną anionitową przepływał roztwór, który usuwał na zewnątrz około 1% roztwór kwasu 2-keto-D-glikonowego. Po upływie około czterech godzin proces przerwano, gdyż w roztworze reakcyjnym wyczerpała się fruktoza. Otrzymano około 1800 ml roztworu anolitowego zawierającego prawie 18 g kwasu 2-keto-D-glikonowego, co przewyższa 90% wydajności teoretycznej.

Przykład III. W urządzeniu jak w przykładzie I, stosując surowce i temperaturę jak w przykładzie II prowadzono proces w sposób ciągły. To znaczy do reaktora dozowano wciąż 5% roztwór D-fruktozy z prędkością 100 ml na godzinę jak również 30% roztwór nadtlenku wodoru z prędkością 7 ml na godzinę. Odbierano równocześnie roztwór anolitowy z prędkością około 450 ml na godzinę, o stężeniu około 1,2%. W ten sposób prowadzono proces przez 10 godzin, otrzymując kwas 2-keto-D-glikonowy w postaci rozcieńczonego roztworu wodnego z wydajnością ok. 92% teorii. Dalej, 35 sze prowadzenie procesu wymagało stosowania fruktozy bardziej stężonej z uwagi na przyrost objętości roztworu w reaktorze.

40 Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania elifatycznych kwasów hydroksy- lub ketohydroksymonokarboksylowych przez utlenienie monocukrów, dwucukrów lub heksozyli chemicznymi lub elektrochemicznymi środkami utleniającymi, gdzie powstający kwas usuwa się z roztworu na drodze elektrodializy jonowymiennej, 45 **znamienny tym**, że reakcję utleniania przeprowadza się w elektrodializatorze jonowyminnym zaciągniętym w membrany anionitowe z prędkością mniejszą niż odbywa się transport jonów przez membrany jonitowe, przy czym powstający w mieszaninie reakcyjnej kwas hydroksy- lub ketohydroksymonokarboksylowy jest usuwany przez membrany ze środowiska reakcyjnego w postaci roztworu bezpośrednio po jego wytworzeniu, jeszcze w czasie trwania reakcji utlenienia pozostającego surowca.

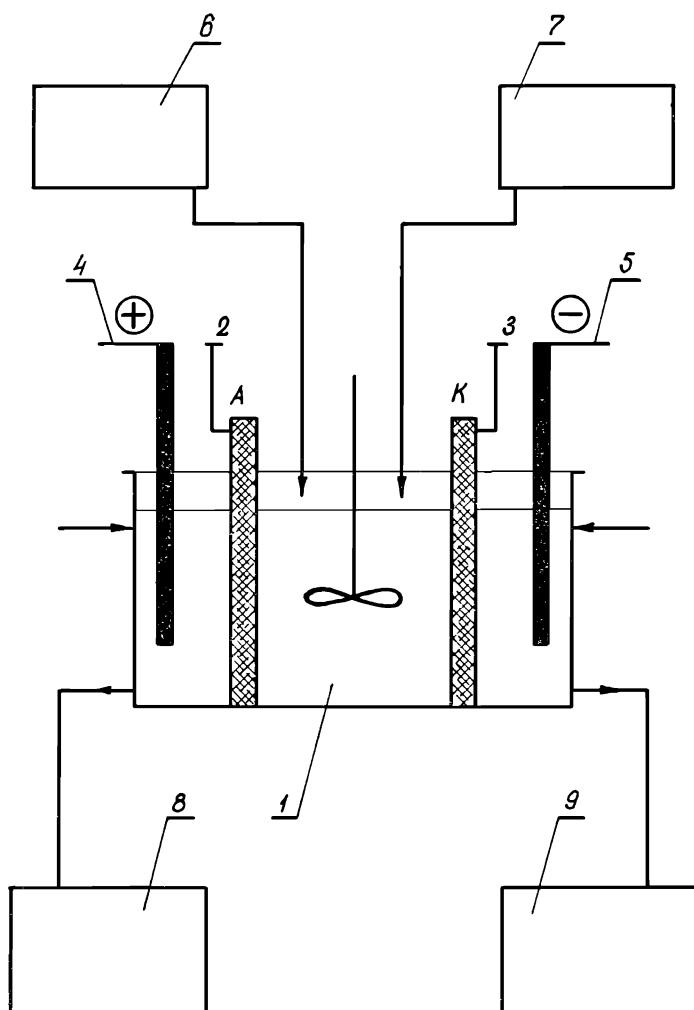


Fig.1