



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

244023

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 31 08 84  
(21) PV 6585-84

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 H 3/02

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 16 11 87

(75)

Autor vynálezu

KULHÁNEK MILOŠ ing. DrSc.; TADRA MILAN ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby D-glucitolu s obsahem až 15 % hmot. D-mannitolu

Způsob výroby D-glucitolu s obsahem až 15 % hmot. D-mannitolu hydrogenací roztoků směsí D-glukózy s D-fruktózou, získaných chromatografií na katexu, uvedeného úplně nebo částečně do cyklu kovu, zejména vápníku, a elucí vodou. Podstata řešení je v hydrogenaci eluátu s obsahem 70 až 99,5 % hmot. D-glukózy a do 29,5 % hmot. D-fruktózy. D-glucitol získaný způsobem podle řešení se používá v průmyslu potravinářském, farmaceutickém, tabákovém, kosmetickém nebo v lékařství.

Vynález se týká způsobu výroby D-glucitolu s obsahem až 15 % hmot. D-mannitolu. Tento D-glucitol bývá ve výrobní praxi označován jako potravinářský nebo technický D-sorbitol (starší název sorbit). D-glucitolu s různým obsahem D-mannitolu se používá například v průmyslu potravinářském, farmaceutickém, kosmetickém, tabákovém nebo v lékařství.

D-glucitol bez obsahu D-mannitolu se podle čs. AO č. 202313 vyrábí katalytickou hydrogenací roztoků čisté D-glukózy, jiné možnosti přípravy D-glucitolu jsou uvedeny například v NSR pat. sp. č. 845340, brit. pat. sp. č. 867689 nebo US pat. sp. č. 2 518 235.

D-glucitol s maximálním obsahem vedlejších cukrů do 1 % hmot. se připravuje např. podle US pat. sp. č. 2 759 023 nebo NDR pat. sp. č. 147842 a používá se pro fermentační přípravu L-sorbózy, která slouží jako mezirprodukt při výrobě vitamínu C, nebo k výrobě infuzních roztoků. Pro fermentační přípravu L-sorbózy je možno použít D-glucitol s vyšším obsahem D-mannitolu, avšak zvýšený obsah D-mannitolu úměrně snižuje výťažky L-sorbózy.

D-glucitol s obsahem až 5 % hmot. vedlejších cukrů se připravuje např. podle NSR pat. sp. č. 1 268 606 a používá se v potravinářském průmyslu jako sladidlo dietních výrobků a k výrobě dietních sladivých směsí pro diabetiky. Uvádá se, že přítomné malé množství D-mannitolu v některých případech příznivě ovlivňuje zažívací pochody. Dále se používá jako zvláštěhodvado v tabákovém průmyslu a slouží jako cenná surovina ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu.

Pro mnohé z těchto použití jsou výhodnější sirupovité směsi obsahující kolem 67 % hexitolů, z toho asi 52 až 57 % D-glucitolu a D-mannitolu asi 10 až 15 %. Tyto směsi jsou běžně označovány "Sorbit M" a jsou vyráběny katalytickou hydrogenací roztoků, obsahujících směsi D-glukózy a sacharózy.

Levnější a dostupnější sacharóza /která se hydrolyzuje/ přitom představuje částečnou náhradu D-glukózy. Získaný D-glucitol s poměrně vysokým obsahem D-mannitolu však je nevhodný pro potravinářské účely zejména proto, že zvýšený obsah D-mannitolu může způsobovat zažívací potíže. Proto se takto získaný D-glucitol používá k technickým účelům.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby D-glucitolu s obsahem až 15 % hmot. D-mannitolu hydrogenací roztoků směsí D-glukózy a D-fruktózy, získaných chromatografií na kolonách katechu, uvedeného úplně nebo částečně do cyklu kovu, zejména vápníku, a elucí vodou, vyznačující se tím, že se hydrogenuje eluát s obsahem 70 až 99,5 % hmot. D-glukózy a až 29,5 % hmot. D-fruktózy.

Způsob výroby podle vynálezu odstraňuje nutnost používání čisté krystalické D-glukózy pro potravinářské i technické účely a tím velmi významně snižuje náklady na výrobu žádaného D-glucitolu. Způsob výroby podle vynálezu v návaznosti na čs. AO č. 202313 umožňuje vyrábět plynulou řadu produktů od zcela čistého D-glucitolu přes potravinářský i technický D-glucitol až po směsi s obsahem do 15 % hmot. D-mannitolu, které se označují "Sorbit M".

Tyto produkty se získávají chromatografií roztoků sacharózy, invertního cukru nebo jiných směsí D-glukózy a D-fruktózy nebo směsí sacharózy a invertního cukru na sloupci kationtoměnné pryskyřice a hydrogenací eluátu. Podle nastaveného způsobu jímání se získává eluát o zvoleném složení, t.j. zvoleném obsahu glukózy a fruktózy.

Katalytickou hydrogenací se pak připraví glucitol požadované čistoty. Sacharóza, příp. invertní cukr, získaný hydrolyzou sacharózy známými postupy, jsou levnější zdroje D-glukózy než škrob, z něhož se obvykle získává krystalická D-glukóza. Jsou také levnější než škrobový hydrolyzátn, který slouží k přípravě D-glucitolu (čs. pat. sp. č. 124 995).

Hlavním technologickým a ekonomickým přínosem způsobu podle vynálezu je možnost vyrábět buď čistý D-glucitol nebo D-glucitol s obsahem D-mannitolu až do 15 % hmot., které se použijí-

vají např. v průmyslu potravinářském, farmaceutickém a jinde. Další výhodou způsobu podle vynálezu je možnost kontinuální výroby produktu, aniž by se izolovaly jednotlivé frakce, např. čistá D-glukóza, a tím vzniká předpoklad pro zautomatizování celé výroby a její celkové zjednodušení.

Následující příklady provedení způsob podle vynálezu pouze dokládají, ale nijak neomezuji.

#### Příklad 1

Vyhřívaná skleněná kolona o vnitřním průměru 16 cm a výšce 300 cm byla naplněna do výše 280 cm katexem nasyceným ionty vápníku (Ostion KS 0407). Pracovní teplota 60 °C byla dodržena během celého postupu. Na sloupec katexu bylo nadávkováno 8,2 kg deionizovaného vodného roztoku invertního cukru (invertu) o koncentraci 35 % hmot., připraveného působením silně kyselé kationtoměnné pryskyřice (ve vodíkovém cyklu) na vodný roztok sacharózy.

Zatížení sloupce invertem bylo 50 g.l<sup>-1</sup> pryskyřice. Eluce převařenou deionizovanou vodou probíhala rychlostí 2 000 ml za 24 min, tj. specifickou rychlostí 0,42 ml.min<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> průřezu sloupce. Při eluci středních směsných frakcí (viz Tabulka 1) byly v zájmu získání možnosti přesnějšího spojování frakcí jímány frakce po 1 000 ml za 12 min. Za 9 h 37 min bylo celkem zachyceno 24 frakcí, z nichž 15. až 24. obsahovaly cukry.

Tabulka 1

| Frakce č. | Koncentrace<br>g.100 ml <sup>-1</sup> | Celková sušina<br>g | Glukóza<br>g | Fruktóza<br>g |
|-----------|---------------------------------------|---------------------|--------------|---------------|
| 15        | 0,71                                  | 14,2                | 14,2         | -             |
| 16        | 4,57                                  | 91,4                | 91,4         | -             |
| 17        | 9,72                                  | 194,4               | 194,4        | -             |
| 18        | 14,77                                 | 295,4               | 295,4        | -             |
| 19        | 21,11                                 | 422,2               | 405,3        | 16,9          |
| 20/a      | 19,87                                 | 198,7               | 160,9        | 37,8          |
| 20/b      | 23,87                                 | 238,7               | 134,9        | 103,8         |
| 21/a      | 28,45                                 | 284,5               | 106,7        | 177,8         |
| 21/b      | 28,73                                 | 287,3               | 53,2         | 234,1         |
| 22/a      | 27,34                                 | 273,4               | 8,2          | 265,2         |
| 22/b      | 25,96                                 | 259,6               | -            | 259,6         |
| 23        | 14,77                                 | 295,4               | -            | 295,4         |
| 24        | 0,93                                  | 18,6                | -            | 18,6          |
| celkem    |                                       | 2 873,8             | 1 464,6      | 1 409,2       |

Spojením frakcí eluátu obohacených D-glukózou podle některé z následujících alternativ (A až H) je možno po hydrogenaci získat D-glucitol požadované kvality. Označení čistoty D-glucitolu v hmot. %, např. 95,6 %, znamená, že zbytek do 100 % tvoří D-mannitol, který vzniká hydrogenací z přítomné D-fruktózy. Frakce eluátu obohacené D-fruktózou na 90 až 95 % hmot. slouží pro přípravu krystalické D-fruktózy nebo vysokoropcentních fruktózových sirupů které nesou označení FS-90 a FS-95.

#### Alternativa A:

| Spojeny frakce č. | Sušina<br>g | Glukóza<br>g | Fruktóza<br>g | Konečné produkty<br>sušina<br>g | Čistota<br>% hmot. |
|-------------------|-------------|--------------|---------------|---------------------------------|--------------------|
| 15 až 18          | 595,4       | 595,4        | 0             | D-glucitol 602,0                | 100,0              |

|             |        |       |        |              |        |      |
|-------------|--------|-------|--------|--------------|--------|------|
| 19 až 20/a  | 620,9  | 566,2 | 54,7   | D-glucitol   | 627,9  | 95,6 |
| 20/b a 21/a | 523,2  | 241,6 | 281,6  | recykluje se | 523,2  |      |
| 21/b až 24  | 1134,3 | 61,4  | 1072,9 | D-Fruktóza   | 1134,3 |      |
|             |        |       |        | krystalická  |        |      |
|             |        |       |        | nebo FS-95   |        |      |

## Alternativa B:

| Spojený frakce č. | Sušina  | Glukóza | Fruktóza | Konečné produkty |                    |
|-------------------|---------|---------|----------|------------------|--------------------|
|                   | g       | g       | g        | sušina           | čistota<br>% hmot. |
| 15 až 19          | 1 017,6 | 1 000,7 | 16,9     | D-glucitol       | 1 029,0 99,2       |
| 20/a a 20/b       | 437,4   | 295,8   | 141,6    | D-glucitol       | 442,3 85,0         |
| 21/a až 24        | 1 418,8 | 168,1   | 1 250,7  | Fruktózový sirup | 1 418,8 FS-90      |

Jsou ještě další možnosti (alternativa C až H v tabulce 2), jak získat spojením vhodných frakcí obohacených D-glukózou D-glucitol požadované čistoty, např.:

Tabulka 2

| Spojený frakce č. | Sušina  | Glukóza | Fruktóza | Konečné produkty |                    |
|-------------------|---------|---------|----------|------------------|--------------------|
|                   | g       | g       | g        | sušina           | čistota<br>% hmot. |
| C                 |         |         |          |                  |                    |
| 15 až 20/a        | 1 216,3 | 1 161,6 | 54,7     | D-Glucitol       | 1 230,0 97,7       |
| D                 |         |         |          |                  |                    |
| 15 až 20/b        | 1 455,0 | 1 296,5 | 158,5    | D-Glucitol       | 1 471,3 95,0       |
| E                 |         |         |          |                  |                    |
| 15 až 21/a        | 1 739,5 | 1 403,2 | 336,3    | D-Glucitol       | 1 759,0 90,0       |
| F                 |         |         |          |                  |                    |
| 15 až 21/b        | 2 026,8 | 1 456,4 | 570,4    | D-Glucitol       | 2 049,5 86,0       |
| G                 |         |         |          |                  |                    |
| 15 až 18          | 595,4   | 595,4   | 0        | D-Glucitol       | 602,0 100,0        |
| 19 až 20/b        | 859,6   | 701,1   | 158,5    | D-Glucitol       | 869,2 90,0         |
| H                 |         |         |          |                  |                    |
| 15 až 18          | 595,4   | 595,4   | 0        | D-Glucitol       | 602,0 100,0        |
| 19 až 21/a        | 1 144,1 | 807,8   | 336,3    | D-Glucitol       | 1 156,9 85,0       |

## Příklad 2

Vyhříváná skleněná kolona vnitřního průměru 5 cm byla do výše 200 cm naplněna kationto-měnnou pryskyřicí (Zerolit 225 SRC 10) nasycenou z 90 % obj. ionty vápníku. Na sloupec pryskyřice bylo nadávkováno 605 g deionizovaného vodného roztoku sacharózy o koncentraci 35 % hmot. Zatížení pryskyřice bylo 55 g sacharózy na 1 l pryskyřice, tj. 57,5 g invertu na 1 l pryskyřice.

Eluce převaženou deionizovanou vodou probíhala průtokovou rychlostí  $0,22 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  průřezu sloupce. Pracovní teplota byla  $60^\circ \text{C}$ , frakce po 130 ml byly jímány po 30,16 min, přičemž směsné frakce 21. a 22. (viz Tabulka 3) byly jímány o polovičním objemu za poloviční dobu. Za 12 h 34 min bylo zachyceno celkem 25 frakcí, z nichž 15. až 25. obsahovaly cukry.

Tabulka 3

| Frakce č. | Koncentrace<br>g. 100 ml <sup>-1</sup> | Celková sušina<br>g | Glukóza<br>g | Fruktóza<br>g |
|-----------|----------------------------------------|---------------------|--------------|---------------|
| 15        | 0,33                                   | 0,429               | 0,429        | -             |
| 16        | 1,25                                   | 1,625               | 1,625        | -             |
| 17        | 6,68                                   | 8,684               | 8,684        | -             |
| 18        | 13,90                                  | 18,070              | 18,070       | -             |
| 19        | 19,65                                  | 25,545              | 25,545       | -             |
| 20        | 21,90                                  | 28,470              | 27,615       | 0,854         |
| 21/a      | 23,98                                  | 15,587              | 12,968       | 2,619         |
| 21/b      | 25,50                                  | 16,575              | 8,569        | 8,006         |
| 22/a      | 27,70                                  | 18,005              | 3,601        | 14,404        |
| 22/b      | 28,92                                  | 18,798              | 0,658        | 18,140        |
| 23        | 29,28                                  | 38,064              | -            | 38,064        |
| 24        | 17,22                                  | 22,386              | -            | 22,386        |
| 25        | 0,68                                   | 0,884               | -            | 0,884         |
| celkem    |                                        | 213,122             | 107,764      | 105,357       |

Spojením frakcí 15 až 19 a jejich katalytickou hydrogenací se získá roztok, obsahující v sušině 55,0 g čistého D-glucitolu. Spojením frakcí 20 a 21/a, které v sušině obsahují celkem 40,58 g D-glukózy a 3,47 g D-fruktózy, se po hydrogenaci získá roztok technického D-glucitolu, obsahující v sušině 3,9 % hmot. D-mannitolu, vhodný pro použití jako sladidlo nebo v různých odvětvích průmyslu. Je možno též spojit frakce 20 až 21/b, obsahující v sušině 49,15 g D-glukózy a 11,48 g D-fruktózy a po hydrogenaci získat roztok D-glucitolu, obsahující v sušině 90,5 % hmot. D-glucitolu, a 9,5 % hmot. D-mannitolu, vhodný po zahuštění na 67% sirup pro různé použití v průmyslu ("Sorbit M").

D-Glucitol vhodný pro použití v průmyslu potravinářském a ve farmacii, příp. i fermentační výrobu L-sorbózy, je možno získat spojením frakcí 15 až 21/a, obsahujících v sušině 94,94 g D-glukózy a 3,47 g D-fruktózy, které po hydrogenaci poskytnou roztok D-glucitolu čistoty 98,2 % hmot., obsahující 1,8 % hmot. D-mannitolu.

Plynovou chromatografií, provedenou např. podle Methods Carbohydr. Chem. 6, 20, 1972, byla ověřena a potvrzena čistota všech získaných produktů.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby D-glucitolu s obsahem až 15 % hmot. D-mannitolu hydrogenací roztoků směsí D-glukózy s D-fruktózou, získaných chromatografií na katexu, uvedeného úplně nebo částečně do cyklu kovu, zejména vápníku a elucí vodou, vyznačující se tím, že se hydrogenuje eluát s obsahem 70 až 99,5 % hmot. D-glukózy a do 29,5 % hmot. D-fruktózy.