



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.IX.1967 (P 122 808)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.III.1969

Kl. 12 o, 15

MKP C 07 c

59/38

UKD

Twórca wynalazku: dr inż. Romuald Bogoczek

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

Sposób wytwarzania kwasów 2-ketoheksanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasów 2-ketoheksanowych przez bezpośrednie utlenianie roztworów ketoheksanów. Kwasy te znajdują głównie zastosowanie do syntezy witaminy C i jej izomerów.

Znane są sposoby wytwarzania kwasów 2-ketoheksanowych przez utlenianie roztworów ketoheksanów za pomocą takich utleniaczy jak kwas azotowy jako taki lub w mieszaninie z kwasem azotawym, kwasy chlorowe oraz metodą elektrolityczną, lecz sposoby te cechuje niska wydajność materiałowa i długi czas trwania reakcji, a otrzymane roztwory są zanieczyszczone różnymi nieorganicznymi substancjami, które jest trudno oddzielić.

Znane są również sposoby utleniania roztworów ketoheksanów powietrzem, lecz w tych wypadkach stosuje się dużą ilość specjalnie przygotowanego, wrażliwego na zatrucia katalizatora platynowego czy palladowego, lub też bardzo duże stężenia organicznych soli miedziowych. Ten ostatni sposób powoduje duże trudności podczas oczyszczania otrzymywanych roztworów z uwagi na silne właściwości chelatotwórcze kwasów 2-ketoheksanowych. Sole miedziowe trudno jest całkowicie usunąć z roztworów po reakcyjnych nawet z pomocą jonitów.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie kwasów 2-ketoheksanowych w postaci roz-

2

tworów zawierających nieorganiczne zanieczyszczenia w ilości jedynie nieznacznej.

Sposób ten cechuje również stosunkowo duża szybkość wytwarzania i stosunkowo znaczna prostota techniczna.

Według wynalazku utlenienie ketoheksanów prowadzi się w słabo kwaśnym roztworze wodnym za pomocą wody utlenionej w obecności układu katalitycznego składającego się z jonu bromkowego lub azotynowego oraz z węgla pierwiastkowego lub pewnych metali, ich stopów lub związków chemicznych. Te dwa zasadnicze składniki stosowane są jednocześnie w mieszaninie reakcyjnej.

Jon bromkowy lub azotynowy stosowany jest w roztworze reakcyjnym w koncentracji do dwóch procent. Drugi składnik układu katalitycznego to znaczny węgiel pierwiastkowy i metale ciężkie lub przejściowe, stosowane są w postaci pyłu, granul, wiórek, blaszek, siatek, spirali i innych. Mogą być również stosowane związki chemiczne tych metali zwłaszcza bromki lub azotyny w koncentracji poniżej 0,1%. Węgiel pierwiastkowy stosuje się jako węgiel aktywny lub grafit. Metale, stosowane jako składnik układu katalitycznego w sposobie według wynalazku mają powierzchnie nie wymagające specjalnego przygotowania poza oczyszczeniem i odfuszczeniem. Substancje te powodują rodnikowy rozkład wody utlenionej. Warunek ten spełniają na ogół takie metale, które w postaci jonowej posiadają różne stopnie utlenienia.

Ponieważ jednak reakcja przebiega w środowisku słabo kwaśnym, to można stosować tylko te z nich, które nie rozpuszczają się w środowisku reakcyjnym. Szczególnie dobrze nadają się tutaj kwasoodporne stopy żelazo-niklowo-chromowe.

Materiałami stosowanymi wspólnie z jonem bromkowym lub azotynowym w charakterze katalizatorów mogą być: miedź, srebro, złoto, rtęć, ołów, bizmut, chrom, molibden, wolfram, mangan, żelazo, kobalt, nikiel, platyna i pallad jako poszczególne metale, lub ich stopy nierozpuszczalne w środowisku słabo kwaśnym. Katalizatorami mogą być również związki chemiczne tych metali zwłaszcza bromki lub azotyny. W przypadku stosowania rozpuszczalnych w środowisku reakcyjnym związków, w większości przypadków obserwuje się zadowalającą właściwość katalityczną już przy stężeniu 0,001%.

Stosowanie wody utlenionej do utleniania ketoheksoz celem otrzymania kwasów ketoheksonowych nie należy utożsamiać z metodą Fentona polegającą na utlenianiu cukrów wodą utlenioną w obecności soli żelazawych lub z metodą Ruffa stosującą sole żelazowe jako katalizatory, gdyż w pierwszej z tych metod produktem reakcji są osady, a druga metoda służy do otrzymania cukrów o krótszym łańcuchu atomów węgla.

Tymczasem w sposobie według wynalazku uzyskuje się kwasy 2-ketoheksonowe o takiej samej ilości atomów węgla w łańcuchu, jaką posiada wyjściowa ketoheksoza.

Jakości i koncentracji stosowanej do utleniania wody utlenionej nie stawia się w sposobie według wynalazku specjalnych wymagań, natomiast ilość jej powinna być znacznie mniejsza od ilości stechiometrycznej, co zapewnia wysoką wydajność materiałową produktu w stosunku do przereagowanej ketoheksozy i utleniacza. Nieprzereagowana ketoheksoza może zostać w znany sposób zregenerowana i wykorzystana do następnych szarż produkcyjnych.

Reakcję utleniania według wynalazku korzystnie prowadzi się w zakresie temperatur od 40° do 60°C.

Dla uzyskania słabo kwaśnego odczynu roztworu reakcyjnego w zakresie pH 2 do 6 nie wymaga się specjalnego zakwaszania roztworu. Właściwa kwasowość powstaje częściowo od wprowadzonej do roztworu handlowej wody utlenionej, oraz od powstającego w trakcie reakcji kwasu organicznego.

Sposób według wynalazku polega na mieszaniu w zakresie temperatur nieznacznie tylko odbiegających od pokojowej, przy pH zmieniającym się przykładowo od 5 do 3, kilku- do kilkudziesięciu procentowych roztworów ketoheksoz takich jak na przykład sorboza i fruktoza z wodą utlenioną, zastosowaną w ilości mniejszej od stechiometrycznej, na przykład dwu- lub trzykrotnie mniejszej i w obecności bromków lub azotynów stosowanych w ilości kilku procent, oraz metali lub drobnych ilości nie większych od 0,1% związków chemicznych tych metali najlepiej bromków lub azotynów. Po ukończonej reakcji utleniania z roztworu

usuwa się metale w sposób mechaniczny lub związki chemiczne tych metali na drodze jonowania lub wytrącania osadów w znany sposób.

Podobnie usuwa się bromki i azotyny. Roztwór poreakcyjny zawierający obok kwasu 2-ketoheksonowego również nieprzereagowaną ketoheksozę i drobne ilości produktów ubocznych, zużytkowuje się w znany sposób, na przykład po rozdzieleniu składników, do produkcji witaminy C lub jej izomerów lub kwas 2-ketoheksonowy wyosobnia się w znany sposób.

Następujący przykład wyjaśnia bliżej wynalazek.

Przykład. W naczyniu szklanym o objętości 200 ml umieszczono 95 ml wodnego roztworu zawierającego 9 g 1-sorbozy i 2 g bromku sodowego, po czym ogrzano roztwór do temperatury 40°C i dodano doń 5 ml 30% wody utlenionej, po czym wymieszano roztwór pH roztworu wynosił 4,9 i nie było śladu rozpoczęcia się reakcji utleniania.

Dopiero gdy naczynie umieszczono nad magnesem elektromagnetycznym a do roztworu wprowadzono odłuszczone namagnesowaną blaszkę niklową o rozmiarach 1 cm × 3 cm, która stanowiła drugą część katalizatora reakcji, stanowiąc jednocześnie element mieszający roztwór, zaobserwowano rozpoczęcie się reakcji utleniania. Przebieg reakcji śledzono przez oznaczenie sumarycznej kwasowości roztworu, oznaczenie kwasu 2-keto-1-gulonowego i oznaczenie 1-sorbozy.

Po około 18 godzinach reakcję uznano za zakończoną. Z roztworu usunięto jon bromkowy wytrącając trudno rozpuszczalny bromek ołowiu przez dodanie węglanu ołowiawego, po czym odsączono osad, a roztwór przesączono przez małą kolumnę kationitową. Otrzymany roztwór zawierał przeszło 2 g kwasu 2-keto-1-gulonowego i około 6,5 g nieprzereagowanej 1-sorbozy, oraz pewne drobne ilości kwasu mrówkowego. Z roztworu tego wyodrębniono kwas 2-keto-1-gulonowy w znany sposób, a pozostałą sorbozę przeznaczono do następnej szarży produkcyjnej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasów 2-ketoheksonowych przez utlenianie ketoheksoz **znamienny tym**, że wodny roztwór ketoheksoz o wartości pH = 2—6 traktuje się korzystnie w temperaturze 40—60°C wodą utlenioną w ilości mniejszej od stechiometrycznej w obecności układu katalitycznego składającego się z jonu bromkowego lub azotynowego, stosowanego w koncentracji paru procent oraz z materiału powodującego rozkład wody utlenionej stosowanego w formie heterogennej, jak z węglą pierwiastkowego i metali ciężkich lub przejściowych, lub w formie homogennej, jak związków tych metali, zwłaszcza bromków lub azotynów w koncentracji mniejszej niż 0,1%, po czym z roztworu poreakcyjnego usuwa się katalizator i ewentualnie wyodrębnia kwas 2-ketoheksonowy w znany sposób.