

COA c 31/48



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41102

Kl. 12 o, 5/03

Les Usines de Melle

Melle, Francja

Sposób wytwarzania alkoholi wielowodorotlenowych, zwłaszcza sorbitu, przez uwodornianie cukrów

Patent trwa od dnia 28 marca 1956 r.

Pierwszeństwo: 29 lipca 1955 r. (Francja)

Wiadomo, że można otrzymać sorbit przez uwodornienie glikozy w roztworze wodnym przy użyciu katalizatora niklowego.

Sposób ten przedstawia wiele niedogodności. Prędkość uwodornienia jest niewielka, katalizator ulega szybko wyczerpaniu, obserwuje się, zwłaszcza w podwyższonych temperaturach reakcji (80—100°C), rozkład produktów z zabarwianiem się roztworów i tworzeniem małych ilości kwasów organicznych, które powodują rozpuszczanie się części niklu.

Stwierdzono, że można uniknąć tych trudności jeśli uwodornianie glikozy przy użyciu katalizatora niklowego przeprowadza się w obecności niższego alkoholu alifatycznego.

Wynalazek dotyczy w szczególności przeprowadzania uwodorniania w alkoholu metylowym lub etylowym albo w wodnych roztworach zawierających wagowo ponad 50% jednego z tych alkoholi, zwłaszcza w roztworach zawierających na wagę 60—95% alkoholu.

Można również stosować mieszaninę lub roztwór wodny obu tych alkoholi.

Jeżeli się stosuje rozpuszczalnik bogaty w alkohol (90% lub więcej) otrzymuje się krystaliczny sorbit przez proste ochłodzenie roztworu pochodzącego z uwodornienia.

Uwodornienie może być przeprowadzone w sposób nieciągły w autoklawie przy użyciu katalizatora niklowego Raney'a lub niklu na nośniku (ziemia krzemkowa). W tym przypadku ładuje się katalizator niklowy, rozpuszczalnik i glikozę w stanie stałym, uruchamia mieszało, wprowadza wodór i ogrzewa autoklaw do temperatury, w której zachodzi reakcja. Po ukończonym uwodornianiu zatrzymuje się mieszało, odsąca katalizator, co przebiega na gorąco bardzo szybko, i odciąga roztwór wodno-alkoholowy sorbitu, po czym wprowadza się do autoklawu nową porcję glikozy i rozpuszczalnika.

Można też uwodorniać w sposób ciągły, przeprowadzając gorący roztwór wodno-alkoholowy glikozy przez katalizator umieszczony w odpowiedniej komorze pod ciśnieniem, np. w kolumnie zasilanej wodorem.

Temperatura reakcji wynosi 50°C — 170°C, zwłaszcza między 80°C i 150°C. Korzystniej jest pracować w wyższej temperaturze, żeby zwiększyć prędkość reakcji.

Na ogół stosuje się ciśnienie 15—25 kg na cm², lecz można również pracować pod wyższym ciśnieniem.

Sposób według wynalazku daje się zastosować do uwodorniania glikozy na sorbit, lewulozy na mannit, cukru inwertowanego na mieszaninę sorbitu i mannitu i na ogół do uwodorniania ketoz na odpowiednie alkohole wielowodorotlenowe. W przypadku lewulozy otrzymuje się roztwór mannitu bezpośrednio krystalizujący, jeżeli stosowany rozpuszczalnik zawiera 70% lub więcej alkoholu.

Poniższe przykłady, nie ograniczając wynalazku, wyjaśniają w jaki sposób wynalazek może być przeprowadzony w praktyce.

Przykład I. Do autoklawu z miesządem ładuje się: 33,5 kg wodnego roztworu alkoholu etylowego zawierającego 89% wagowych etanolu, 16,5 kg glikozy jednowodnej lub 15 kg glikozy czystej (co odpowiada 15 kg glikozy bezwodnej w 35 kg alkoholu 85%-owego wagowo) i 10 kg katalizatora niklowego na ziemi okrzemkowej, uprzednio zredukowanego.

Powietrze zawarte w autoklawie wypiera się wodorem i podnosi się ciśnienie wodoru do 35 kg. Następnie uruchamia się miesządko i podnosi stopniowo temperaturę aż do 120°C, przy tym część kalorii zostaje dostarczona przez ciepło reakcji.

Po dwóch godzinach 99,9% glikozy zostaje przeprowadzonych w sorbit.

Wówczas zatrzymuje się miesządko, pozostawia roztwór 15 minut w spokoju w celu osadzenia się katalizatora i odciąga 40 kg klarownego roztworu sorbitu, wolnego od katalizatora. Przez ochłodzenie do temperatury 20°C, wydziela się 10 kg krystalicznego sorbitu, a 30 kg roztworu alkoholowego, zawierającego 2 kg sorbitu, ponownie wprowadza się do autoklawu. Przeprowadza się nową operację dodając 11 kg glikozy uwodnionej i niezbędną ilość roztworu wodno-alkoholowego do wyrównania strat.

Po pięćdziesięciu kolejnych operacjach w tych samych warunkach, aktywność katalizatora nie obniżyła się.

Przykład II. Do aparatu reakcyjnego w postaci rury o wysokości sześciu metrów, ładuje się sześć litrów katalizatora niklowego w pastylkach. Rura jest ogrzewana płaszczem parowym. Do aparatu tłoczy się wódór pod ciśnieniem 25 kg i wprowadza z prędkością

5 kg na godzinę roztwór zawierający 30% glikozy w alkoholu 70%-owym wagowo, ogrzany do temperatury 120°C. Reguluje się tak ogrzewanie, aby roztwór spływający u dołu osiągał temperaturę 140°C. W roztworze tym można stwierdzić, że 99,8% glikozy początkowej zostało zamienione na sorbit. Roztwór nie krystalizuje na zimno. Alkohol odpędza się z roztworu przez ogrzewanie, aż do otrzymania w kotłach około 70%-owego (wagowo) wodnego roztworu sorbitu.

Przykład III. Do autoklawu z miesządem ładuje się: 100 kg katalizatora niklowego i 400 kg roztworu zawierającego 20% wagowych cukru inwertowanego w rozpuszczalniku, który stanowi mieszanina zawierająca 80% wagowych alkoholu metylowego i 20% wagowych wody.

Uruchamia się miesządko, wprowadza wódór aż do osiągnięcia ciśnienia 25 kg i ogrzewa do temperatury 125°C przez 3 godziny. Po upływie tego czasu, 99,7% mieszaniny cukrów zamienia się na mieszaninę sorbitu i mannitu.

Wówczas zatrzymuje się miesządko, odcedza katalizator i odciąga na gorąco roztwór alkoholu wielowodorotlenowych. Przy oziębianiu wykrystalizowuje mieszanina sorbitu i mannitu. Ług macierzysty może być z powrotem zużytkowany do nowego uwodorniania w tych samych warunkach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania alkoholi wielowodorotlenowych, zwłaszcza sorbitu, przez uwodornianie cukrów, przy użyciu katalizatora niklowego, znamienny tym, że uwodornianie przeprowadza się w obecności niższego alkoholu alifatycznego, zwłaszcza alkoholu metylowego lub etylowego albo roztworów wodnych, zawierających ponad 50% wagowych co najmniej jednego z tych alkoholi, przy czym uwodornianie to przeprowadza się kolejnymi ładunkami w autoklawie z miesządem i po obróbce jednego ładunku i osadzeniu się katalizatora odciąga się na gorąco roztwór alkoholowy lub wodno-alkoholowy alkoholu wielowodorotlenowego i zastępuje go ładunkiem świeżego alkoholowego lub wodno-alkoholowego roztworu cukru.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że przepuszcza się w sposób ciągły gorący roztwór alkoholowy lub wodno-alkoholowy cukru przez warstwę katalizatora, umieszczoną w odpowiedniej komorze zasilanej wodorem pod ciśnieniem.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że uwodornianie przeprowadza się w temperaturach 50—170°C, najkorzystniej między 80°C i 150°C, pod ciśnieniem co najmniej 15 kg na cm², w obecności niklu Raney'a lub niklu osadzonego na nośniku.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym,

że w celu otrzymania roztworów bezpośrednio krystalizujących stosuje się rozpuszczalnik zawierający 70—95% wagowych alkoholu.

Les Usines de Melle

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych