



УКРАЇНА

(19) UA (11) 43844 (13) C2

(51) 6 C07C51/215, 51/235

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) СПОСІБ І ПРИСТРІЙ ДЛЯ ОТРИМАННЯ МОНОКАРБОНОВИХ КИСЛОТ З ВУГЛЕВОДІВ, ПОХІДНИХ ВУГЛЕВОДІВ АБО ПЕРВИННИХ СПИРТІВ**

1

(21) 95094017
(22) 08 03 1994
(24) 15 01 2002
(46) 15 01 2002, Бюл. № 1, 2002 р.
(86) PCT/EP94/00695, 08 03 1994
(31) P4307388 3
(32) 10 03 1993
(33) DE
(72) Кунц Маркварт, DE, Пуке Ханйо, DE, Рекер Карла, DE, Шайве Лінда, DE, Ковальчук Ігор, DE
(73) ЗЮДЦУКЕР АКЦІЕНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE
(56) EP 0040709 A1, 1981/ SU 109712 A1, 1958 EP 0206054 A1, 1987 EP 0326673 A1, 1989
(57) 1 Способ получения монокарбонновых кислот окислением соответствующих углеводов, производных углеводов или первичных спиртов с выделением целевого продукта электролизом, **отличающийся** тем, что углеводы, производные углеводов или первичные спирты непрерывно окисляют в водном растворе с весовой концентрацией 0,1 - 60 % кислородом или кислородсодержащим газом на катализаторах на основе благородных металлов или смешанных металлческих катализаторах на основе благородных металлов с промоторами с последующей непрерывной подачей потока образованных продуктов на стадию электролиза, после чего полученные монокарбонновые кислоты, как целевые продукты, выделяют
2 Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что извлеченные после выделения монокарбонновых кислот вещества возвращают на стадию окисления
3 Способ по п. 1 или 2, **отличающийся** тем, что поток исходных веществ до введения в каталитический слой обогащают свободным от пузырьков кислородом
4 Способ по п. 3, **отличающийся** тем, что на стадии окисления проводят предварительное обогащение кислородом реактора окисления путем введения в него воздуха, либо газовых смесей с высоким парциальным давлением кислорода, либо чистого кислорода в виде мелкодиспергированных пузырьков или свободного от пузырьков газа, при этом газ вводят под давлением или не под давлением, и из реактора окисления часть потока прокачивают насосом в соединенный с ним и установленный параллельно трубчатый реактор,

2

в котором находится катализатор
5 Способ по п. 3, **отличающийся** тем, что на стадии окисления в сосуде с мешалкой осуществляют суспензионный способ с супендированными катализаторами
6 Способ по п. 5, **отличающийся** тем, что стадию окисления и стадию электролиза разделяют узлом сепарации
7 Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся** тем, что в качестве катализатора используют благородные металлы VIII группы Периодической системы элементов
8 Способ по п. 7, **отличающийся** тем, что используют, в частности, Pt-катализаторы на подложках с содержанием платины 0,1 - 10%, в частности, порошковые Pt/C-катализаторы с содержанием платины 0,1 - 10%, из которых удалена мелкодисперсная фракция
9 Способ по любому из пп. 1 - 8, **отличающийся** тем, что в качестве исходных и моноокисляемых веществ используют восстанавливающие сахара, такие как, например, палатиноза, глюкоза, фруктоза, сорбоза и/или невосстанавливающие сахара, такие, как например, сахароза, трегалоза, и/или сахаро-спирты, такие, как например, палатинит, сорбит, и/или алкилгликозиды и алкилполигликозиды, такие, как например, метилгликозид, октилгликозид или смеси подобных, и/или специально модифицированные производные углеводов, такие, как например, 5-(гидрометил)фурфурол или 5-(5-α-глюкопиранурилоксиметил)фурфурол
10 Способ по любому из пп. 1 - 9, **отличающийся** тем, что в качестве растворителей для исходных веществ используют воду или смеси воды и вторичных спиртов, предпочтительно изопропилового спирта
11 Способ по любому из пп. 1 - 10, **отличающийся** тем, что окисление и электролиз проводят в интервале значений pH 1-13
12 Способ по любому из пп. 1 - 11, **отличающийся** тем, что температуру окисления поддерживают в диапазоне 0 - 80°C, предпочтительно 20 - 60°C
13 Способ по любому из пп. 1 - 12, **отличающийся** тем, что извлеченные после выделения монокарбонновых кислот вещества используют в весовой концентрации 3 - 20%

(13) C2

(11) 43844

(19) UA

14 Способ по любому из пп 1 - 13, **отличающийся** тем, что для регулирования pH используют Na_2CO_3 , NaHCO_3 или NaOH или другие подщелачивающие агенты

15 Способ по любому из пп 1 - 14, **отличающийся** тем, что при использовании Pt-катализатора на Al_2O_3 -подложке не восстанавливающие гликопиранозильные единицы селективно окисляют только в β -положениях

16 Способ по любому из пп 1 - 15, **отличающийся** тем, что используют дополнительную линию (60) и поток, идущий со стадии окисления, отделяют от потока, идущего со стадии электродиализа

17 Устройство для осуществления способа по п 1, **отличающееся** тем, что оно содержит соединенные последовательно стадию пропускания газа (10), стадию окисления (30) и стадию элек-

тродиализа (40)

18 Устройство по п 17, **отличающееся** тем, что оно дополнительно содержит линию подачи монокарбоновых кислот (41) к емкости сбора кислот (50) и линию возврата немоноокисленных углеводов (43) к стадии пропускания газа (10)

19 Устройство по п 17 или 18, **отличающееся** тем, что стадия пропускания газа (10) находится в сосуде с мешалкой

20 Устройство по любому из пп 17 - 19, **отличающееся** тем, что на стадии электродиализа (40) используют ионообменные или биполярные мембраны

21 Устройство по любому из пп 17 - 20, **отличающееся** тем, что оно содержит дополнительную линию отвода (60) стадии окисления, параллельную со стадией электродиализа (40)

Изобретение относится к способу и устройству для получения монокарбоновых кислот из углеводов, производных углеводов или первичных спиртов

Различными биохимическими способами можно селективно окислить углеводы. Эти способы получения, однако, обладают значительными недостатками. Во-первых, размножение микроорганизмов или получение биокатализаторов сопряжено со значительными трудностями. Способы получения главным образом включают ферментацию (например, в процессе получения глюконовых кислот), так что использование питательных солей в ферментационных растворах приводит к значительными нагрузкам солей. Другим недостатком является требование стерильности работы, часто требуемой для этих процессов, так что это связано со значительной стоимостью оборудования.

Особенное значение имеет гетерогенное каталитическое окисление на благородных металлах δ -ой подгруппы Периодической таблицы элементов, нанесенных на соответствующие подложки. По этой схеме может быть выполнено окисление глюкозы до глюконовой кислоты, например на Pt/C-катализаторах. Однако недостатком этого способа получения является резкое снижение селективности реакции и быстрая дезактивация катализатора (см. "Ullmanns Enzyklopadie der Technischen Chemie", 4 th newly revised edition, vol 24, page 785, Verlag Chemie (1983)).

Подобные проблемы наблюдаются при окислении сахарозы. Гейнц и Паульсен уже исследовали эту реакцию на платиновых катализаторах (K Heyns, H Paulsen, Adv Carbohydr Chem 17, 169 (1962), K Heyns, WD Soldat, P Koll, Chem Ber 3619, 1975). Они получались в виде конечных смесей окисленных соединений, по которым из-за имеющихся сложностей отсутствуют данные по их химической структуре и составу.

Из патента EP № 0040709 B1 известен способ получения диацетонкетоглуконовой кислоты, в частности, диацетонсорбозу окисляют и выделяют с

помощью электродиализа. В этом случае осуществляют периодический способ и, благодаря введению защитных групп, исходное производное содержит только одну окисляемую группу.

Из патентов DE 3803465 A1, DE 3916206 A1 и US - PS 4985553 известны различные периодические способы, по которым получают количественно неприемлемые степени превращения или смеси продуктов, содержащих неприемлемые количества загрязнения. В некоторых случаях предлагалось проводить выделение продукта дорогостоящими методами очистки.

В патенте EP 2181501, касающемся способа каталитического окисления сахарозы, четко отмечается, что при периодическом способе многократного окисления продукты получаются в крупном масштабе.

Попытки селективного окисления сахарозы традиционными способами только по одной первичной группе OH не имели успеха.

В дополнение к 3-м возможным монокарбоновым кислотам, получаемым при окислении первичных OH-групп, в полученной смеси содержится также ди- и трикарбоновые кислоты. Кроме того, образуются в ряде случаев ряд продуктов расщепления, указанных без специальных подробностей, что приводит к значительным потерям конечного продукта и значительному снижению селективности реакции в отношении образования монокарбоновых кислот (Les A Edye, George V Meehan, Geoffrey N Richards, Platinum catalyst oxidation of sucrose J Carbohydrate Chemistry, 10 (1), 11-23 (1991)).

То же самое наблюдается в случае восстановления сахаридов, что, например, показано испытаниями на палатинозе (Dissertation H Puke, T U Braunschweig).

Целью изобретения является окисление углеводов, производных углеводов и первичных спиртов с лучшей селективностью в отношении моноокисляемых продуктов.

Эта цель достигается тем, что углеводы, производные углеводов или первичные спирты не-

прерывно окисляются в водном растворе с концентрацией от 0,1 до 60% кислородом или кислородсодержащими газами на катализаторе на основе благородного металла или смешанных металлических катализаторах, поток получаемых таким образом продуктов направляют на стадию электролиза и выделяют целевую монокарбоновую кислоту

Этот способ является исключительно пригодным для получения монокислотных продуктов окисления углеводов, производных углеводов и первичных спиртов. Технологичный непрерывный способ и одновременное выделение продуктов окисления посредством электролиза приводит к получению действительно исключительно монокислотных соединений из углеводов и их производных или первичных спиртов. В то же время является возможным высокий выход по объему времени.

Специальное функционализирование сахаридов и производных сахаридов, которые преобладают среди исходных материалов, представляет значительный промышленный интерес с точки зрения синтеза гидрофильных составных блоков для области полимерных и поверхностно-активных веществ углеводного происхождения.

Благодаря своим экологически предпочтительным свойствам, эти исходные вещества обладают преимуществами по сравнению с синтетическими продуктами.

Особенно эффективно, если вещества, остающиеся после стадии электролиза и удаления монокислотных кислот, снова пропускаются один раз через стадию окисления. При этом способе получается непрерывный цикл и особенно эффективное превращение исходных веществ.

Выгодно, если поток исходных веществ до введения в каталитический слой обогащается свободным от пузырьков воздухом, так что имеется достаточное количество кислорода для реакции окисления.

Данное изобретение касается непрерывного способа, в котором углеводы или их производные могут быть селективно превращены в монокислоты в результате проведения двух стадий способа. На первой стадии способа осуществляют непрерывное окисление на катализаторе на основе благородного металла или на смешанных металлических катализаторах. Последние являются также пригодными, но с точки зрения рециклизации катализаторы на основе благородных металлов с каталитически активным элементом являются предпочтительными.

Образованные в процессе окисления монокислоты затем также непрерывно удаляют из реакционной смеси с помощью второй стадии процесса — стадии электролиза. Указанное, до сих пор нигде не описанное, сочетание стадий непрерывно проводимого окисления с практически непрерывным удалением образовавшихся продуктов окисления является подходящим, в частности, для получения монокислотных кислот из углеводов и их производных. При этом способе реализуются более высокие скорости превращения, чем для описанных на сегодня способов, и селективность, с точки зрения образова-

ния монокислотных кислот, неожиданно выше 95%.

Непрерывное окисление по заявляемому способу осуществляется следующим образом:

а) Реакционная система состоит из узла пропускания газа (сосуд с мешалкой) вместе с трубчатым реактором, в котором размещается неподвижный слой катализатора. Стадия пропускания газа может, в частности, осуществляться в перемешиваемом сосуде (реактор с мешалкой). В реакторе с мешалкой имеет место кислородное обогащение либо путем введения воздуха, либо альтернативных газовых смесей с высоким парциальным давлением кислорода или чистого кислорода в виде мелкодиспергированных пузырьков или свободного от пузырьков через специальные шланги (рукава) для введения газа под давлением или без давления. Указанный реактор с мешалкой соединяется с трубчатым реактором, установленным параллельно (выше или ниже возможного потока), в котором имеет место фактическое окисление в контакте с катализатором.

б) Окисление может также проводиться с суспендированными катализаторами (суспензионный способ) в перемешиваемом сосуде, соединенном с электролизной установкой с помощью отдельного узла. В простейшем случае для этого могут быть использованы декантирующие центрифуги или модули с поперечным течением.

Технологическое решение данной проблемы является также возможным при использовании соответствующих систем удерживания, таких как фильтры с обратной промывкой, сепараторы и т.д.

Пригодным является использование катализаторов на основе благородного металла или смешанных металлических катализаторов, которые могут быть использованы, например, в виде экстрактов (С, окислы), волокон, таблеток или порошка. Если используются катализаторы на основе благородных металлов, доля металла должна составлять 0,1 – 10%. Особенно хорошие результаты были достигнуты с Pt-катализаторами, которые имели содержание Pt только 1% и были в виде порошка, из которого, однако, мелкодисперсная фракция была удалена фракционированием. Часть потока, идущая от трубчатого реактора, подается затем на электролизную установку на сторону разбавления, так что окисленные продукты мигрируют в концентрат при приложении напряжения и затем выводятся из реакционной системы. Для того, чтобы поддерживать равновесное состояние непрерывно работающей реакционной системы, количество, которое выводится из концентрата, дозируется в реактор с мешалкой контролируемым образом с компенсацией количества, извлекаемого раствора.

Смешанными металлическими катализаторами являются, например, такие как поставляемые фирмой Degussa AG и описанные в статье K. Deller and B. Despeyroux in "Catalysis of organic reaction" (1992).

Особенно приемлемое устройство для осуществления способа согласно изобретению отличается тем, что оно содержит, соединенные после-

довательно, узел пропускания газа, узел окисления и узел электродиализа

Для того, чтобы обеспечить точный контроль количества веществ, перерабатываемых в отдельных случаях, особенно предпочтительно, если существует линия ответвления параллельно стадии электродиализа

С этой дополнительной параллельной линией получается разновидность байпасной (отводной) линии, параллельной стадии электродиализа. Вместе с соответствующими приборами для контроля потока или насосами можно количества вещества, выводимые из катализатора или из расположенной выше по потоку стадии пропускания газа, подавать на стадию электродиализа только в такой степени, в которой они могут быть здесь переработаны, а не переработанные количества сразу возвращаются на стадию пропускания газа снова с помощью байпасной линии. На каждой стадии поэтому перерабатываются строго оптимальные количества вещества.

Наименования трех возможных сахароза-монокарбоновых кислот в данном описании используются только в сокращенном виде. Полными наименованиями, вместе с наименованиями двух других продуктов, также указанных ниже, являются следующие:

C₆-сахароза-монокарбоновая кислота
1-O-(β-D-фруктофуранурионил)-α-D-глюкопиранозид,

C₁-сахароза-монокарбоновая кислота 2-кето-2-O-(α-D-глюкопиранозил)-β-D-глюкофурановая кислота,

C₆-сахароза-монокарбоновая кислота 1-O-(β-D-фруктофуранозил)-α-D-глюкопиранурионид,
C₁-окисленный ГМФ 5-(α-D-глюкопиранозил-ксиметил)-фуран-2-карбоновая кислота,

C₆-окисленный ГМФ 5-(α-D-глюкопиранурионил-осиметил)-фурфурол

Устройство для осуществления способа ниже поясняется подробно с помощью чертежей, а также особенно предпочтительных параметров.

Фиг 1 показывает предпочтительный вариант технологической схемы по изобретению.

Фиг 2 представляет график способа в первом примере,

фиг 3 представляет график способа во втором примере,

фиг 4 показывает альтернативный вариант изобретения по отношению к фиг 1.

Схема, представленная на фиг 1, показывает сосуд с мешалкой или емкость 10 с мешалкой или емкость 10 с мешалкой 11 и эл. двигателем 12 для мешалки 11. Схематически показано введение в сосуд 10 выделенного вещества через 15, цифрой 17 обозначен измеритель pH, 18 — данные, выходящие к термостату, и 19 — данные, входящие от последнего. Кроме того, воздух (N₂/O₂) подается в емкость 10 через 21.

После перемешивания в сосуде с мешалкой выводимый материал с регулируемым pH, например углевод, который обогащается и смешивается с кислородом, подается одним из насосов, обозначенных Р, на стадию окисления 30. Указанная стадия окисления 30 содержит катализатор на

основе благородного металла или смешанный металлический катализатор, в данном случае Pt-катализатор на C-подложке. На стадии окисления 30 имеет место непрерывное окисление исходного материала, последний после этого пропускается с помощью нескольких насосов, обозначенных Р, на стадию электродиализа 40. Последняя, ЭД-блок или электродиализатор, также показаны только схематически. Здесь монокарбоновая кислота выводится непрерывно из частично окисленной смеси, а именно, по линии, обозначенной как 41, на которой также установлена ячейка измерения электропроводности 42, дополнительно обозначенная "L".

Немоноокисленные углеводы и т. д., напротив, возвращаются по линии 43 снова в емкость 10 для дальнейшей обработки дополнительно к выводимому продукту 15, которому они в любом случае соответствуют химически.

Монокарбоновые кислоты после прохода через ячейку измерения электропроводности 42 подаются в емкость 50 и здесь концентрируются. В емкости 50 имеет место постоянно измерение pH, указанное цифрой 51. Продукт выводится здесь через вывод 52, тогда как через вывод 53 не выгруженный продукт возвращается снова на стадию электродиализа насосом Р.

Фиг 4 показывает технологическую схему, соответствующую почти во всех деталях схеме фиг 1.

В дополнительной линии 60 предусматривается байпасная линия между выходом со стадии окисления 30 и линией возврата 43 со стадии электродиализа в емкость 10.

Эта линия 60 является здесь чисто схематической, она может содержать дополнительные емкости измерительные приборы и устройства, насосы и элементы контроля потока.

Уже указанные насосы Р, которые имеются в варианте согласно фиг 1, в отдельности или вышеуказанными элементами способны подавать со стадии 30 на стадию электродиализа 40 только такие количества вещества, которые могут быть также оптимально переработаны здесь. Избыточные количества могут быть возвращены через байпасную линию, линию 60, снова на стадию пропускания газа или в емкость 10 вместе с немонаокисленными углеводами со стадии электродиализа 40 по линии 43.

В качестве примера здесь будет рассматриваться не восстановленный дисахарид, сахароза, которая может превращаться селективно в соответствующие монокарбоновые кислоты в показанном устройстве описанным способом.

Хотя в молекуле содержатся три реакционно-способных первичных гидроксигруппы, в каждом случае имеет место окисление только одной из этих групп, так что получаются исключительно моноокисленные производные сахарозы. Селективность по этим продуктам доходит по крайней мере до 95%, и при использовании этого непрерывного способа не наблюдается образование ди- или трикарбоновой кислоты.

Помимо высокой селективности для этого непрерывного способа, по сравнению с периодическим способом, может наблюдаться значительное

возрастание скорости реакции. Преимущество способа согласно изобретению в отношении реакционной способности для глюкозы и сахарозы подтверждается, по сравнению с периодическим способом, на фиг 2 и фиг 3

На фиг 2 и 3 в каждом случае по горизонтальной оси отмечено время в минутах, по вертикальной оси — скорость превращения в процентах. Графически в каждом случае обозначены значками данные периодического процесса, на фиг 2 для глюкозы, на фиг 3 для сахарозы. Пунктирные линии относятся к непрерывному процессу на фиг 2 для глюкозы и на фиг 3 для сахарозы. На фиг 3 к тому же представлен непрерывный процесс с чистым кислородом (O_2)

Дополнительное увеличение скорости реакции, с точки зрения образования монокарбоновых кислот, может быть достигнуто при увеличении парциального давления кислорода в растворе, например, при введении чистого кислорода (вместо воздуха или кислородно-азотных смесей)

Дополнительным преимуществом данного способа работы согласно изобретению является то, что не наблюдается дезактиваций катализатора, которая обычно имеет место при периодической работе (сравните K Heyns, H Paulsen, H Puke, Dissertation TU Braunschweig). Даже при введении чистого кислорода дезактивация неожиданно не имеет места. Это преимущество не описано в соответствующей литературе, а также является большим преимуществом с точки зрения технологии, при селективном превращении углеводов.

Способ может быть легко применен для восстановления сахаров, таких как, например, палатиноза и глюкоза. Селективность по отношению к конкретным продуктам моноокисления может регулироваться выбором соответствующих катализаторов, либо при использовании конкретных подложек, либо катализаторов на основе смешанных металлов, либо с помощью регулирования значения pH.

В случае палатинозы, кроме того, можно при использовании одного из конкретных катализаторов на основе благородного металла (например, Pt/Al_2O_3 (1%Pt), фирма Aldrich, в котором Al_2O_3 используется в качестве подложки, окислить первичную OH-группу в 6'-положении в максимальной степени.

В этом случае установлено, что, несмотря на возможность образования дикарбоновой кислоты, получается исключительно только монокарбоновая кислота. Кроме того, можно наблюдать, что при этом методе на селективность можно влиять выбором катализатора таким образом, что окисление неожиданно приводит, в основном, только к одному продукту окисления.

Опыты с другими катализаторами также показали, что не только селективность в отношении моноокислот, но также селективность в отношении целевого продукта, может регулироваться этим способом. Способ является не только пригодным для окисления сахаридов, но он является также возможным для превращения сахароспиртов (например, изомальта) в соответствующие монокислоты.

Кроме того, можно окислить производные уг-

леводов, такие как, например, глюкопиранозил-метилфурфурол, таким образом, что с одной стороны, 6'-положение, а с другой стороны, альдегидная функциональная группа превращаются в соответствующие группы монокарбоновой кислоты.

При этом, несомненно, получаются окисленные продукты. Несмотря на существование более легко окисляемой альдегидной функциональной группы, аналогично получают продукты, которые содержат карбоксильную группу исключительно в 6'-положении. Альдегидная функция сохраняется в этих соединениях.

Данным способом могут быть окислены аналогичные алкилгликозиды или смеси, такие как, например, алкилполигликозиды.

Примеры показывают, что описанный здесь способ является пригодным для окисления альдегидных и первичных гидроксильных функциональных групп для того, чтобы получить моноокисленные продукты. Используемые вещества, главным образом из класса углеводов, должны быть растворимы в воде или в смесях воды и органических растворителей (например, смесях вода/изопропанол) и не летучи в используемых условиях опытов. В случае же веществ из "неуглеводов" способ является применимым для получения моноокисляемых продуктов, например, пропанола до пропионовой кислоты при условии, что они являются (даже частично) растворимыми в описанной среде.

Окисление имеет место при температурах от 0° до $80^\circ C$, предпочтительно, однако, при 20° – $60^\circ C$. Концентрации вещества могут изменяться от 0,1 до 60%, но предпочтительно в интервале от 3 до 20%. Значения pH могут регулироваться в пределах от 1 до 13 в процессе окисления путем добавления Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ или NaOH или других «подщелачивающих агентов».

Для выделения монокарбоновых кислот при электродиализе могут быть использованы ионообменные мембраны. В этом случае, однако, свободные кислоты могут быть получены только при низких значениях pH. Несмотря на нейтральные условия работы, однако, в этом случае выделяется большая часть Na-солей монокарбоновых кислот.

Если электродиализ выполняется с биполярными мембранами, нейтрализующий агент может быть снова регенерирован и дополнительно получают монокарбоновые кислоты из соответствующих исходных веществ. Хотя использование биполярных мембран связано с более высокими капиталовложениями, экономический фактор, тем не менее, должен быть проверен каждый раз с учетом переработки, включающей последующие операции.

Сравнительные опыты с периодическим способом работы четко показывают преимущества способа по изобретению. В случае периодических испытаний скорости реакции являются значительно меньшими. В случае сравнительных опытов селективность по отношению к монокарбоксоединениям резко снижается, и в значительной степени имеют место побочные продукты, которые точно не идентифицируются.

В случае непрерывного способа работы, дезактивация катализатора в способе по изобретению не наблюдается даже через два месяца. При периодическом способе работы дезактивация катализатора имеет место уже через короткое время, как уже описано в литературе.

Для осуществления окисления используется устройство с циркуляцией, показанное на фиг. 1.

Пропускание газа имеет место в перемешиваемом цилиндрическом с двойными стенками реакторе (500мл) с мешалкой над фриттовым основанием. Стеклопластиковая вставка используется в качестве релаксационной зоны, от которой часть потока подается центробежным насосом через каталитический слой, который размещается в стеклянной колонне, закрытой двумя фриттами. После прохождения через неподвижный слой эта часть потока поступает в электродиализатор, и после отделения продуктов окисления затем возвращается в реактор с мешалкой. Продукт разгружается через концентратный цикл электродиализатора и эквивалентное количество раствора исходного вещества дозируется в реактор с мешалкой регулируемым образом с помощью рукавного насоса. Потери раствора в процессе концентратного цикла возмещаются водой.

Пример 1

Непрерывное окисление палатинозы при 35°C

При использовании описанного устройства 20г катализатора платина/активированный уголь (5% Pt/C размер частиц 40-100мкм, Degussa) и 1000мл 0,1 молярного раствора палатинозы загружается в устройство с циркуляцией и цикл разбавления электродиализатора. Для концентратного цикла используется дистиллированная вода и 1M Na₂SO₄ используется в качестве электродной промывки.

Температура поддерживается при 35°C с помощью циркуляционного термостата, подача газа (N₂ O₂=4 : 1) регулируется с помощью сдвигающих клапанов и игольчатых клапанов и объемная скорость газового потока измеряется ротаметром, так что скорости подачи газа 100см³/мин для кислорода и 400см³/мин для азота согласуются друг с другом. Значение pH поддерживается постоянным при 6,5 титрованием полученной кислоты с помощью 1M NaHCO₃. Электродиализатор (Bel III, Berghot GmbH Labortechnik) комплектуется 6 парами мембран AMV/CMX (эффективная площадь мембраны = 360см²) и эксплуатируется при напряжении 5-6 В. При достижении равновесного состояния ход реакции контролируется с помощью измерений методом ЖХВР (жидкостной хроматографии высокого разрешения). Получаемый продукт имеет следующий состав:

6-О-(α-глюкопирануридил)-D-фруктофураноза (C ₆ -кислота)	— 50%
2-кето-6-О-(α-D-глюкопиранозил)-D-арабиногексоновая кислота (C ₁ -кислота)	— 42,5%
5-О-(α-D-глюкопиранозил)-D-арабиноновая кислота (ГПА-кислота)	— 3,5%

Селективность по монокарбоновым кислотам 96%

Вещества можно выделять на препаративном уровне и исследовать с помощью ЯМР и масс-спектрометрии.

Пример 2

Окисление палатинозы при 42,5°C

Аналогично примеру 1 палатиноза окисляется при температуре реакции 42,5°C. Получаемая смесь содержится в концентрате в следующем составе:

C ₆ — кислота	500%
C ₁ — кислота	42,5%
ГПА — кислота	4,0%

Селективность по монокислотам 96,5%/

Периодическое окисление аналогично проводится в циркуляционной реакторной системе, но без электродиализа и дозирования выделенного вещества.

36г палатинозы растворяется в 1000мл дистиллированной воде и окисляется при 35°C. В качестве катализатора используется катализатор типа платина/активированный уголь (5% Pt, Degussa, 40-100мкм).

Окисление проводится со скоростью реакции палатинозы 80%, что определяется через 4 дня, и неокисленные продукты выделяются в помощью хроматографии.

Получается продукт следующего состава:

C ₆ — кислота	50,6%
C ₁ — кислота	23,5%
ДИ — кислота	8,1%

плюс значительное количество неидентифицируемых продуктов.

Селективность по образованию монокарбоновых кислот составляет в данном случае только 74,1%.

Пример 3

Окисление глюкозы/

Окисление глюкозы проводится в устройстве, описанном в примере 1, при значении pH 6,5 (добавление NaHCO₃) и температуре 35°C.

Непрерывным способом получается раствор продукта следующего состава:

Na-соль глюконовой кислоты	— 92%
Na-соль глюкуроновой кислоты	— 7%

Селективность в отношении монокислот 99%

Периодический сравнительный пример 2

Превращение глюкозы осуществляется при 35°C, значении pH 6,5 и использовании катализатора платина/активированный уголь (5% Pt, Degussa, 40-100мкм). Через 3 дня определяется скорость превращения, которая равняется приблизительно 80%.

Главными окисленными продуктами являются:

Na-соль глюконовой кислоты	— 60%
Na-соль глюкуроновой кислоты	— 15%

Na-соль глюкаровой кислоты — 10%
плюс 15% не идентифицированных точно продуктов.

Селективность в отношении к монокислотам 75%.

На графике, показанном на фиг. 2, представлены кривые реакции для непрерывного и периодического окисления глюкозы. Реакционная способность при непрерывном способе работы является значительно выше, а дезактивации ка-

тализатора не наблюдается

Пример 4

Окисление глюкозы при pH 3

Окисление проводится, как описано в примере 3, но pH регулируется точно добавлением NaHCO_3

После пусковой фазы значение pH становится равным 3 в результате образования кислот

В этих условиях реакции из глюконовой кислоты образуется δ -лактон глюконовой кислоты, который, однако, может снова превращаться в глюконовую кислоту при увеличении значения pH

Состав продукта

Глюконовая кислота	– 60%
δ -лактон глюконовой кислоты	– 20%
глюкуроновая кислота	– 15%

Пример 4А

Смешанные металлические катализаторы являются катализаторами на основе благородных металлов вместе с промоторами, такими как, например, висмут. Проблемой в отношении этих катализаторов в периодическом опыте является то, что, несмотря на более длительное время реакции, они не являются достаточно селективными. Последующие реакции с монокарбоновыми кислотами в данном случае имеют место, однако, в ходе этих реакций получают значительные количества побочных продуктов. Этот недостаток может быть устранен использованием способа согласно изобретению. Полученные продукты удаляются электродиализом непосредственно после их образования и поэтому недолго находятся в контакте с катализатором.

Это иллюстрируется практическим сравнительным опытом со смешанным металлическим катализатором Pt/Pd/Bi (Degussa) при окислении глюкозы до глюконовой кислоты или глюкуроновой кислоты.

Окисление проводится, как описано в примере 3, за исключением того, что используется смешанный

металлический катализатор Pt/Pd/Bi

Состав продукта

Na-соль глюконовой кислоты	– 94%
Na-соль глюкуроновой кислоты	– 4%
Селективность в отношении моноокислот	98%

Пример 5

Окисление сахарозы

Сахароза превращается в соответствующую монокарбоновую кислоту в соответствии с методикой, описанной в примере 1

Окисление проводится при значении pH 6,5 и температуре 35°C, и в качестве продукта получается смесь трех монокарбоновых кислот

C_6 -сахароза-монокарбоновая кислота	– 46,5%
C_6 -сахароза-монокарбоновая кислота	– 43,7%
C_1 -сахароза-монокарбоновая	– 4,9%

кислота

Селективность более 95%

Периодический сравнительный опыт 3

При осуществлении периодического процесса окисления при 35°C и значении pH 6,5 в течение 6 дней достигается скорость реакции 90% и получается продукт следующего состава

C_6 -сахароза-карбоновая кислота	– 40,0%
C_6 -сахароза-карбоновая кислота	– 31,0% (из которых примерно 10% – дикислота)
C_1 -сахароза-карбоновая кислота	– 8,8%

Селективность в отношении монокарбоновых кислот приблизительно 70%

График, представленный на фиг. 3, показывает преимущества непрерывного способа работы с отношении скорости реакции

Пример 6

Окисление глюкопиранозил-метил-фурфурола (ГМФ)

Непрерывное окисления ГМФ проводится в соответствии с методикой, описанной в примере 1

При температуре 35°C и значении pH 7 получается

C_6 -окисленный ГМФ	– 33%
C_1 -окисленный ГМФ	– 66%

Селективность по моноокисленным продуктам 99%

Пример 7

Окисление сахарозы

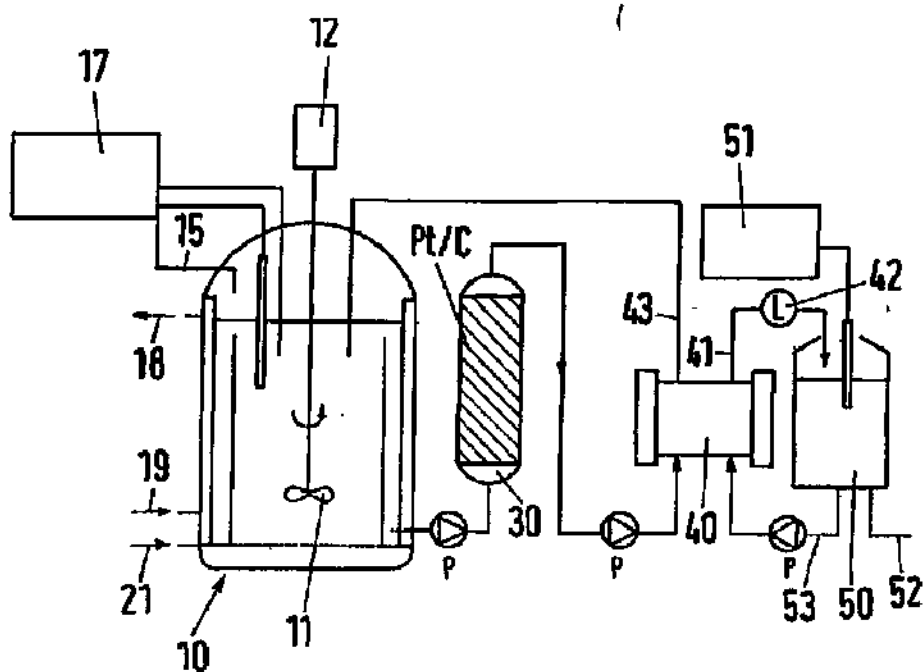
Окисление сахарозы проводится в устройстве, описанном в примере 1, при значении pH 6,5 и при температуре 35°C. Вместо кислородно-азотной смеси вводится чистый кислород, поэтому образование окисленных продуктов соответственно ускоряется (фиг. 3)

Главными продуктами окисления являются

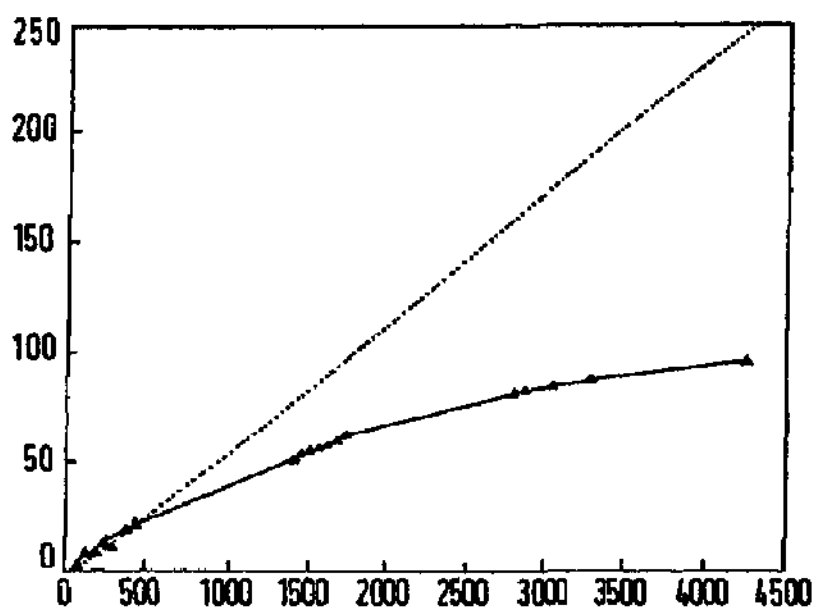
C_6 -сахароза-карбоновая кислота	– 43,0%
C_6 -сахароза-карбоновая кислота	– 43,0%
C_1 -сахароза-карбоновая кислота	– 9,5%

Селективность выше 95%

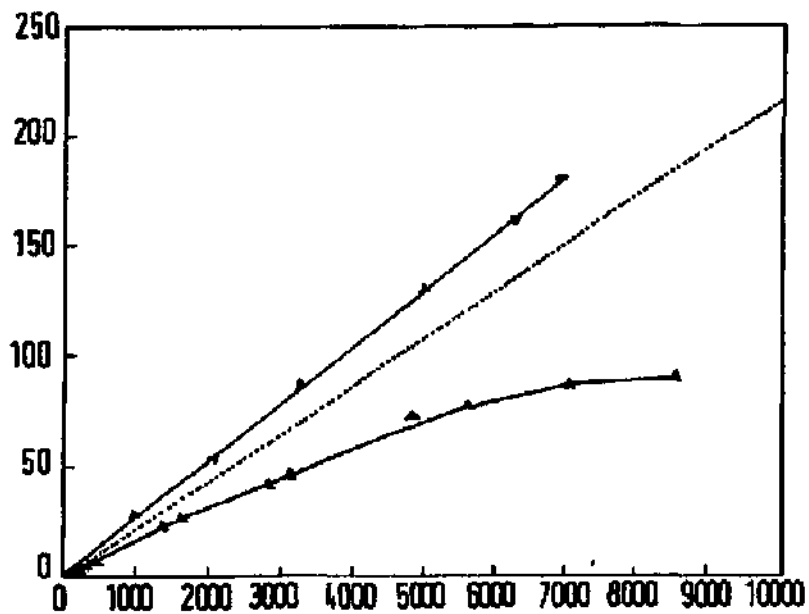
Итак, изобретение относится к способу и устройству для получения моноокисленных продуктов из углеводов, их производных и первичных спиртов. Исходные вещества поступают на непрерывно проводимую стадию окисления, где контактируют с катализатором на основе благородного металла или смешанным металлическим катализатором. Поток, содержащий монокарбоновые кислоты, образованные на катализаторах, поступает на стадию электродиализа, где монокарбоновые кислоты непрерывно выделяют и получают в качестве целевых продуктов.



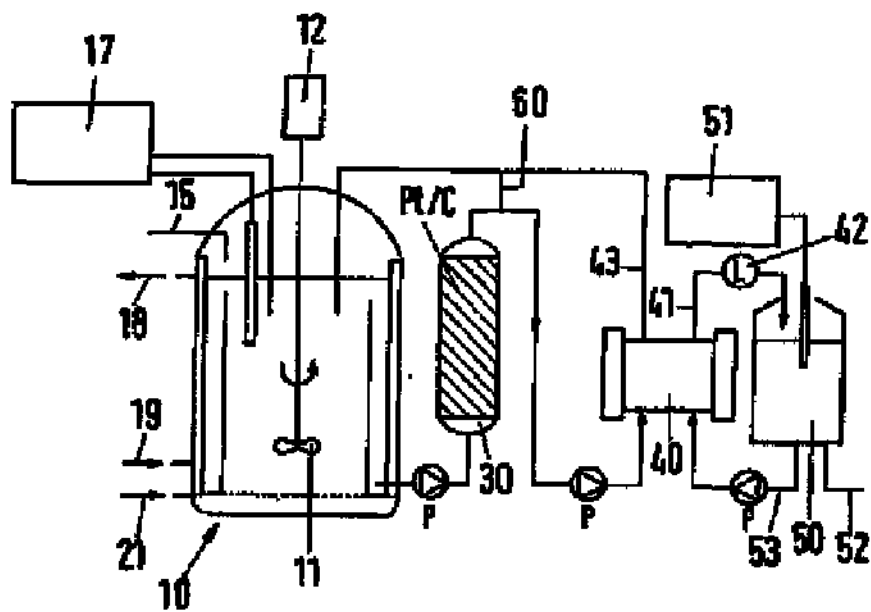
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4