



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 080 923** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) МПК<sup>6</sup> **B 01 J 27/19, 37/04, C 07 H  
3/02// (B 01 J 27/19, 103:50)**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 95108020/04, 22.05.1995

(46) Дата публикации: 10.06.1997

(56) Ссылки: 1. Шнайдман Л.О. Производство витаминов. - М.: Пищевая промышленность, 1973, с. 268-370. 2. J.V. Kozhevnikov, J.B. Vasilieva, V.V. Zarutskii, Acetonation of L-sorbose catalyzed by heteropoly acids, React. Kinet. Catal. Lett 1922, v.47, N 1, p.83-86. 3. Руководство по неорганическому синтезу./ Под. ред. Г.Брауэр. - М.: Мир, 1986, т.6. 4. Авторское свидетельство N 706109, кл. В 03 В 5/32, 1979. 5. Патент РФ N 2019513 кл. С 01 G 39/00, 1994.

(71) Заявитель:

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН

(72) Изобретатель: Максимов Г.М.,

Молчанов В.В., Гойдин В.В., Тимофеева  
М.Н., Максимовская Р.И.

(73) Патентообладатель:

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ 2,3:4,6-ДИИЗОПРОПИЛИДЕН-  $\alpha$  -L-СОРБОФУРАНОЗЫ И СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Предложено использовать для получения 2,3:4,6-ди-изопрропилиден-  $\alpha$  -L-сорбофуранозы (полупродукт синтеза витамина С) фосфорномолибденовые катализаторы с молярным отношением Мо : Р = 3 - 12. Катализаторы синтезируют растворением в воде или растворе фосфорной кислоты фаз состава

$P_2O_5 \cdot xMoO_3$  ( $x = 6 - 24$ ) или  $MoO_3$ , предварительно подвергнутых механохимической активации, при 20 - 100°C и концентрации исходных соединений 5 - 50% мас. Применение этих катализаторов позволяет повысить выход продукта до 90% и решить проблему регенерации катализаторов. 2 с. и 1 з.п. ф-лы.

RU 2 0 8 0 9 2 3 C 1

RU 2 0 8 0 9 2 3 C 1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 080 923** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **B 01 J 27/19, 37/04, C 07 H  
3/02// (B 01 J 27/19, 103:50)**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 95108020/04, 22.05.1995

(46) Date of publication: 10.06.1997

(71) Applicant:  
Institut kataliza im.G.K.Boreskova SO RAN

(72) Inventor: **Maksimov G.M.,  
Molchanov V.V., Gojdin V.V., Timofeeva  
M.N., Maksimovskaja R.I.**

(73) Proprietor:  
Institut kataliza im.G.K.Boreskova SO RAN

(54) **CATALYST FOR PREPARING 2,3:4,6-DIISOPROPYLIDENE-ALPHA-L- -SORBOFURANOSE AND  
PROCESS FOR PREPARING THE SAME**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE:  
invention describes preparation of 2,3:  
4,6-diisopropylidene-alpha-L-sorbofuranose  
(vitamic C synthesis semiproduct) by using  
phosphorus-molybdenum catalyst at Mo:P molar  
ratio of 3-12. Catalysts are synthesized by  
dissolving in water or phosphoric acid

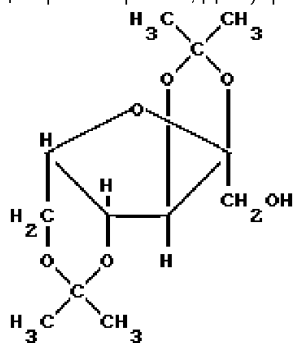
solution containing phases  $\alpha$  ( $x = 6-24$ ) or  
 $P_2O_5 \cdot xMoO_3$  previously subjected to  
mechanical and chemical activation at 20-100  
C and concentration of original compounds of  
5-50 wt.-%. Use of these catalysts makes it  
possible to increase yield of product up to  
90% and solve problem of regeneration of  
catalysts. EFFECT: improved properties. 4 cl

RU 2 0 8 0 9 2 3 C 1

RU 2 0 8 0 9 2 3 C 1

Изобретение относится к химии гетероциклических соединений, в частности к усовершенствованию катализаторов получения

2,3:4,6-диизопропилиден- $\alpha$ -L-сорбофуранозы (диацетонсорбозы, ДАС) формулы



которая используется в медицинской промышленности как полупродукт синтеза витамина С.

В настоящее время ДАС производят реакцией L-сорбозы и ацетона в присутствии олеума, как катализатора [1] Катализатор нейтрализуют в конце каждого цикла реакции. Выход ДАС 75-80% Главным недостатком такого процесса большое количество отходов (главным образом,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) до 4 кг на 1 кг ДАС.

Предложено проводить синтез ДАС в присутствии, как катализаторов, гетерополиоксидов (ГПК) состава:

$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{H}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n$  13-30),

в количестве 0,015-0,02 кг на 1 кг сорбозы. Выход ДАС до 80% Применение ГПК позволяет исключить образование отходов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а образующиеся соли ГПК после соответствующей обработки могут быть возвращены в процесс [2, прототип] Однако способ "соответствующей обработки" не указан. Анализ известных данных по химии ГПК показал, что экологически чистых методов регенерации W-ГПК нет, а известные методы (например, эфирной экстракцией из водного раствора в присутствии  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [3]) сопровождаются потерей 20-30% W, использованием посторонних реагентов и столь большим количеством сточных вод, что преимущества применения W-ГПК для синтеза ДАС теряются. Использовать ГПК лишь 1 раз, без регенерации, также экономически не целесообразно. Кроме того, при использовании W-ГПК выход ДАС недостаточно велик.

Изобретение решает задачи разработки более активных катализаторов синтеза ДАС на основе ГПК и метода их приготовления.

Поставленные задачи решаются применением для синтеза ДАС катализаторов на основе фосфорномолибденовых ГПК, полученных с помощью механохимической активации. Наши исследования показали, что ГПК  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_9\text{O}_{31}$ ,  $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$  более активны в синтезе ДАС, чем W-ГПК. Причем их активность увеличивается при увеличении отношения Mo/P. Однако синтез этих ГПК в индивидуальном виде сложен, а устойчивость их невелика в растворах они находятся в равновесном состоянии друг с другом. Смеси этих ГПК также проявляют высокую каталитическую

активность, что позволяет с успехом применять их для синтеза ДАС. Практически полезны катализаторы с суммарным молярным отношением Mo/P 3-12. Верхний предел этого отношения соответствует предельной растворимости  $\text{MoO}_3$  в растворах  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . При Mo/P < 3 получают недостаточно активные катализаторы.

Известен способ синтеза смесей фосфорномолибденовых ГПК с суммарным молярным отношением Mo/P = 1-10 путем взаимодействия  $\text{MoO}_3$  и водного раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при 100-140°C и давлении 0,5 атм в течение 6-24 ч [4, прототип] Недостатки способа: длительность синтеза, большая энергоёмкость, необходимость применения гидротермальных условий, невозможность получения катализаторов с высокими отношениями Mo/P (по примерам Mo/P  $\approx$  7,7).

Указанные недостатки преодолеваются, если исходные соединения для синтеза катализаторов предварительно подвергнуть механохимической активации. Исходными соединениями служат оксид молибдена  $\text{MoO}_3$  или фазы состава  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{MoO}_3$  ( $x$  6-24), полученные после термической обработки отработанных катализаторов синтеза ДАС. Исходные соединения подвергают механохимической активации в любом аппарате, пригодном для этих целей. Активированный  $\text{MoO}_3$  растворяют в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при молярном отношении Mo/P = 3-12.

Активированные фазы состава  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{MoO}_3$  растворяют в воде. Растворение производят при перемешивании при температуре 20-100°C и концентрации в воде исходных соединений 5-50 мас. Время полного растворения 1-30 мин. Уменьшение температуры растворения ведет к резкому увеличению времени синтеза катализатора. Увеличение концентрации исходных соединений свыше 50% приводит к неполному их растворению. После растворения раствор упаривают досуха и получают сухой катализатор. Выход катализатора 100% по Mo во всех случаях.

Аналогичным способом (при Mo/P = 9), но со специфической выдержкой, можно получать индивидуальную ГПК  $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$  [5] которая, однако, мало активна и в синтезе ДАС не используется.

Применение механохимической активации исходных соединений позволяет полностью и быстро перевести их в раствор с минимальными затратами энергии.

Практическая полезность предлагаемых катализаторов и метода их синтеза заключается в следующем:

- 1) увеличение выхода ДАС до 90%
- 2) уменьшение стоимости катализаторов (Mo дешевле, чем W);
- 3) экологическая чистота метода синтеза (полное отсутствие отходов, низкая энергоёмкость);
- 4) возможность регенерации и многократного использования катализаторов.

Отличительными признаками предлагаемого изобретения являются:

- 1) использование в качестве катализаторов получения ДАС смесей фосфорномолибденовых ГПК с суммарным молярным отношением Mo/P = 3-12 без их разделения на компоненты;

2) использование для синтеза катализаторов как исходных реагентов  $\text{MoO}_3$  и фаз состава  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{MoO}_3$  ( $x=6-24$ );

3) предварительная механохимическая активация исходных реагентов.

Активность фосфорномолибденовых катализаторов проверяли в синтезе ДАС, как в [2]

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. 20 г  $\text{MoO}_3$  подвергают механохимической активации в центробежной планетарной мельнице при числе оборотов  $10 \text{ с}^{-1}$  в течение 20 мин. Затем  $\text{MoO}_3$  суспендируют в 400 мл воды, добавляют 7,72 мл раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  концентрации 3 моль/л. Молярное отношение  $\text{Mo:P}$  6. Суспензию перемешивают при  $20^\circ\text{C}$  30 мин, при этом образуется чистый зеленый раствор. Раствор упаривают досуха и получают сухой катализатор.

Синтез ДАС ведут в термостатируемом реакторе объемом 20 л, снабженном мешалкой и аппаратом Сакслета. В реактор помещают 15 л ацетона, 1 кг сорбозы и полученный катализатор, а в аппарат Сакслета загружают 10 кг цеолита марки NaA. Включают обогрев реактора и доводят смесь до кипения. Перемешивание при кипении продолжают 3 часа. Затем перемешивание прекращают, реактор охлаждают до  $-20^\circ\text{C}$  и выдерживают 0,5 ч. Реакционную смесь нейтрализуют 20%-ным раствором аммиака до pH 8. Из раствора отгоняют ацетон. К сиропу добавляют 5 л воды, затем отгоняют под вакуумом 3 л воды с окисью мезитила. Из водного раствора ДАС экстрагируют дихлорэтаном (2 раза по 10 л). Экстракт упаривают досуха и получают 1,156 кг ДАС (выход 80%).

Для идентификации продукта используют метод газо-жидкостной хроматографии. Условия: колонка 2 м x 3 мм, наполненная фазой 10% ПЭГ-3000 на хроматоне N-AW зернения 0,2 0,25 мм, промытой кислотой, температура термостата  $195^\circ\text{C}$ , температура испарителя  $250^\circ\text{C}$ , 60 мл/мин.  $\text{N}_2$ , датчик ионизации в пламени. Анализ подтвердил, что выделенный продукт ДАС.

Пример 2. 20 г  $\text{MoO}_3$  подвергают механохимической активации, как по примеру 1. Затем  $\text{MoO}_3$  суспендируют в 200 мл воды, добавляют 5,15 мл раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  концентрации 3 моль/л. Молярное отношение  $\text{Mo:P}$  9. Суспензию перемешивают при  $60^\circ\text{C}$  10 мин, при этом  $\text{MoO}_3$  полностью растворяется с образованием зеленого раствора. Раствор упаривают досуха и получают сухой катализатор.

Активность катализатора в синтезе ДАС проверяют, как по примеру 1. Получают 1,228 кг ДАС (выход 85%).

Пример 3. 20 г  $\text{MoO}_3$  подвергают механохимической активации, как по примеру 1. Затем  $\text{MoO}_3$  суспендируют в 40 мл воды, добавляют 3,86 мл раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  концентрации 3 моль/л. Молярное отношение  $\text{Mo:P}$  12. Суспензию нагревают до кипения и перемешивают 2 мин, при этом  $\text{MoO}_3$  полностью растворяется. Раствор упаривают досуха и получают сухой катализатор.

Активность катализатора в синтезе ДАС проверяют, как по примеру 1. Получают 1,3 кг ДАС (выход 90%).

Пример 4. 20 г  $\text{MoO}_3$  подвергают механохимической активации, как по примеру 1. Затем  $\text{MoO}_3$  суспендируют в 200 мл воды, добавляют 15,44 мл раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  концентрации 3 моль/л. Молярное отношение  $\text{Mo:P}$  3. Суспензию перемешивают при  $60^\circ\text{C}$  10 мин, при этом  $\text{MoO}_3$  полностью растворяется с образованием зеленого раствора. Раствор упаривают досуха и получают сухой катализатор.

Активность катализатора в синтезе ДАС проверяют, как по примеру 1. Получают 1,055 кг ДАС (выход 73%).

Пример 5. Используют его в синтезе ДАС, как по примеру 2. Водный раствор, оставшийся после экстракции ДАС дихлорэтаном, упаривают досуха. Сухой остаток прокалывают при  $600^\circ\text{C}$  в течение двух часов и получают 20 г фазы состава  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 19\text{MoO}_3$ . Фазу подвергают механохимической активации, как по примеру 1. Порошок растворяют в 100 мл воды при перемешивании при  $50^\circ\text{C}$  за 15 мин. Раствор зеленого цвета упаривают досуха и получают сухой катализатор с молярным отношением  $\text{Mo:P}$  9.

Активность катализатора в синтезе ДАС проверяют, как по примеру 1. Получают 1,228 кг ДАС (выход 85%).

Пример 6. Получают катализатор и используют его в синтезе ДАС, как по примеру 3. Водный раствор, оставшийся после экстракции ДАС дихлорэтаном, упаривают досуха. Сухой остаток прокалывают 2 ч при  $600^\circ\text{C}$  и получают 20 г фазы состава  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ . Фазу подвергают механохимической активации, как по примеру 1. Полученный порошок растворяют в 100 мл воды при перемешивании при  $20^\circ\text{C}$  за 30 мин. Раствор упаривают досуха и получают сухой катализатор с молярным отношением  $\text{Mo:P}$  12.

Активность катализатора в синтезе ДАС проверяют, как по примеру 1. Получают 1,3 кг ДАС (выход 90%).

Пример 7 (сравнительный, по прототипу [4])

20 г  $\text{MoO}_3$  суспендируют в 400 мл воды, добавляют 7,72 мл раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  концентрации 3 моль/л. Молярное отношение  $\text{Mo:P}$  6. Смесь перемешивают при кипении. Полное растворение  $\text{MoO}_3$  происходит не менее, чем за 10 ч. Раствор упаривают досуха и получают катализатор, содержащий 30 - 60% ГПК  $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ , образовавшейся за счет значительной длительности синтеза.

Активность катализатора в синтезе ДАС проверяют, как по примеру 1. Получают 0,867 кг ДАС (выход 60%).

При увеличении отношения  $\text{Mo:P} > 6$  растворение  $\text{MoO}_3$  при  $100^\circ\text{C}$  происходит только частично (до достижения отношения  $\text{Mo:P}$  6).

Пример 8 (сравнительный). Фазу состава  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MoO}_3$  получают, как по примеру 4, но не подвергают механохимической активации. Порошок перемешивают в 200 мл кипящей воды. Через 10 ч в раствор переходит 67%

фазы с достижением отношения Mo:P 6. Оставшийся в осадке MoO<sub>3</sub> растворить не удается. Таким образом, без предварительной механохимической активации фазы регенерировать фосфорномолибденовый катализатор с отношением Mo:P > 6 невозможно, а регенерация катализаторов с Mo:P=3-6 связана с большими энергозатратами.

Как видно из приведенных примеров, применение фосфорномолибденовых катализаторов позволяет повысить выход ДАС до 90% а применение для их синтеза механохимической активации позволяет резко сократить время синтеза, уменьшить энергозатраты, получать и регенерировать катализаторы с отношениями Mo:P= 6-2.

#### Формула изобретения:

Катализатор для получения 2,3:4,6-диизопропилиден- α-L- сорбофуранозы

на основе гетерополикислот, отличающийся тем, что представляет собой смесь фосфорномолибденовых гетерополикислот с суммарным молярным отношением Mo P=3 12.

5 2. Способ приготовления фосфорномолибденового катализатора по п. 1 для получения 2,3:4,6-диизопропилиден-α-L-сорбофуранозы путем растворения в воде или растворе фосфорной кислоты исходных соединений молибдена при 20 - 100°C и концентрации исходных соединений 5 50 мас. с последующим упариванием раствора досуха, отличающийся тем, что исходные соединения предварительно подвергают механохимической активации.

15 3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что как исходные соединения используют оксид молибдена MoO<sub>3</sub> или фазы состава P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>•xMoO<sub>3</sub> (x 6 24).

20

25

30

35

40

45

50

55

60