

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

143183

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 84 04 18 (P. 247338)

Int. Cl.⁴ C07C 101/22

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 10 22

Opis patentowy opublikowano: 88 12 31

CZYTELNIKA

Urzędu Patentowego
Państwa Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Stanisław Machowski, Jerzy Twardowski, Piotr Jakóbczyk,
Paweł Tichek

Uprawniony z patentu: Spółdzielnia Pracy Chemików „Xenon”, Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania kwasu dl-asparaginowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu dl-asparaginowego. Znane sposoby otrzymywania kwasu dl-asparaginowego polegają na poddaniu amonolizie mieszaniny kwasu maleinowego lub jego bezwodnika i amoniaku w obecności chlorku amonu, a następnie na wytrąceniu kwasu dl-asparaginowego z masy poreakcyjnej bądź w postaci trudnorozpuszczalnych soli miedziowych bądź bezpośrednio kwasem organicznym lub mineralnym. Wydajność omawianych sposobów wynosi 40 – 60% wydajności teoretycznej, ponieważ znaczne ilości kwasu dl-asparaginowego, jak również pewne ilości kwasu maleinowego pozostają zarówno w ługach pokryształizacyjnych, jak i odciekach po przemyciach i krystalizacjach technicznego produktu. We wszystkich tych sposobach tak ługi pokryształizacyjne, jak i odcieki po przemyciach i krystalizacjach są traktowane jako bezużyteczny odpad. Mówi o tym między innymi autor polskiego patentu nr 64 170: „... obecność chlorku amonu w roztworze poreakcyjnym, otrzymanym z reakcji kwasu maleinowego z amoniakiem w obecności chlorku amonu znacznie utrudnia krystalizację kwasu dl-asparaginowego. Kwas dl-asparaginowy łatwo bowiem rozpuszcza się w roztworze chlorku amonu, tak że np.: przy zastosowaniu frakcjonowanej krystalizacji można wyodrębnić tylko część kwasu z roztworu. Z częściowo zagęszczonych roztworów pokryształicznych, zawierających duży nadmiar łatwo rozpuszczalnego chlorku amonu, kwas dl-asparaginowy nie krystalizuje”. Nieoczekiwanie stwierdzono, że istnieje możliwość wykorzystania w procesie otrzymywania kwasu dl-asparaginowego powstających ługów pokryształizacyjnych oraz odcieków pochodzących z przemyc i krystalizacji technicznego kwasu dl-asparaginowego.

Istota wynalazku polega na tym, że ługi pokryształizacyjne powstałe po wytrąceniu kwasem mineralnym kwasu dl-asparaginowego z masy poreakcyjnej, otrzymanej na drodze amonolizy mieszaniny kwasu maleinowego lub jego bezwodnika i amoniaku w obecności chlorku amonu oraz odcieki pochodzące z przemyc i krystalizacji prowadzonych celem oczyszczenia technicznego kwasu dl-asparaginowego, łączy się i całość zobojętnia się wodą amoniakalną do pH = 6,5, a następnie poddaje się co najmniej dwustopniowemu zatężeniu. Po każdym zatężeniu wydziela się wykrystalizowany chlorek amonu wraz z zaadsorbowanym kwasem dl-asparaginowym i maleinowym, który następnie stosuje się w procesie otrzymywania kwasu dl-asparaginowego w znany sposób. Pozostałość po kilkakrotnym zatężeniu stanowi ług wyczerpany, zawierający sole amonowe kwasu dl-asparaginowego i maleinowego, o koncentracji uniemożliwiającej dalsze wydzielanie chlorku amonu. Do ługu wyczerpanego dodaje się wodę do osiągnięcia gęstości preparowanego ługu 1150 – 1165 kgm⁻³, następnie wodę amoniakalną, tak by

jej stężenie w całości wynosiło 2,9 – 4,0% masowych, przy jednoczesnym stężeniu chlorku amonu 11 – 13% masowych. Tak przygotowany roztwór poddaje się (w sposób znany dla otrzymywania kwasu asparaginowego) amonolizie w ciągu 2 godzin w temperaturze 415 – 420 K, utrzymując ciśnienie 0,4 – 0,5 MPa, a następnie całość masy poreakcyjnej traktuje się kwasem mineralnym, celem wytrącenia kwasu dl-asparaginowego, zaś ługi pokryształizacyjne oraz odcieki z przemyc i krystalizacji łączy się z ługami pokryształizacyjnymi oraz odciekami z przemyc i krystalizacji z amonoliz opartych na kwasie lub bezwodniku maleinowym.

Sposób otrzymywania kwasu dl-asparaginowego według wynalazku, poprzez odzyskiwanie około 12 – 15% kwasu dl-asparaginowego z ługów pokryształizacyjnych oraz odcieków po przemyciach i krystalizacjach, pozwala na podniesienie wydajności procesu do 72 – 75% wydajności teoretycznej, zapewniając jednocześnie prowadzenie procesu bez powstawania jakichkolwiek odpadów. Wynalazek ilustruje zamieszczony poniżej przykład.

P r z y k ł a d. Do aparatu wprowadza się 0,76 m³ wody oraz 650 kg bezwodnika maleinowego i całość przy ciągłym mieszaniu podgrzewa się do 343 K, po czym dodaje 700 kg chlorku amonu, otrzymanego z regeneracji w niżej podany sposób oraz 1,24 m³ wody amoniakalnej o stężeniu 25% masowych dla uzyskania stężenia w całej objętości 3,9 – 4,0% masowych amoniaku. Tak przygotowaną mieszaninę poddaje się amonolizie w ciągu 2 godzin w temperaturze 418 K, utrzymując ciśnienie 0,5 MPa. Następnie do masy poreakcyjnej, schłodzonej do 343 K, dodaje się, przy mieszaniu ciągłym, stężony kwas solny do uzyskania pH = 2,5, po czym całość, nadal przy mieszaniu ciągłym, schładza się w ciągu 16 godzin do temperatury 293 – 295 K i filtruje, otrzymując jako osad wykrystalizowany kwas dl-asparaginowy i nieprzereagowany chlorek amonu oraz przesącz stanowiący ług pokryształizacyjny. Osad przemycwa się trzykrotnie wodą o temperaturze 287 K, a odcieki po przemyciach łączy się z ługiem pokryształizacyjnym.

Do przemycanego osadu dodaje się 0,5 m³ wody, po czym całość zobojętnia się wodą amoniakalną do pH = 6, a następnie podgrzewa do temperatury 353 K i filtruje z dodatkiem 2 kg węgla aktywnego. Otrzymany przesącz, przy mieszaniu ciągłym, podgrzewa się do temperatury 373 K i zakwasza stężonym kwasem solnym do pH = 2,5, po czym całość chłodzi się w ciągu 16 godzin do temperatury 291 – 298 K i filtruje. Odcieki pokryształizacyjne łączy się z ługami pokryształizacyjnymi i odciekami po przemyciach, a osad trzykrotnie przemycwa się wodą od chlorku amonu i suszy, otrzymując 565 kg czystego kwasu dl-asparaginowego.

Odcieki po przemyciach łączy się z ługami pokryształizacyjnymi i poprzednimi odciekami po przemyciach i krystalizacjach, po czym całość po zobojętnieniu wodą amoniakalną do pH = 6,5, przy mieszaniu ciągłym, zatęża się dwustopniowo, każdorazowo do wyczerpującej krystalizacji, następnie chłodzi i filtruje. Osad stanowiący krystaliczny chlorek amonu, wykorzystuje się w reakcji otrzymywania kwasu dl-asparaginowego jak wyżej opisano.

Otrzymane, jako odciek po filtracji chlorku amonu, ługi wyczerpane w ilości 320 kg o pH = 5, miesza się ze 102 kg wody i 0,0375 m³ wody amoniakalnej o stężeniu 23% masowych do uzyskania zawiesiny o gęstości 1157 kgm⁻³ i zawartości 3,2% masowych amoniaku oraz 12% masowych chlorku amonu. Tak otrzymaną zawiesinę poddaje się amonolizie w temperaturze 418 K, pod ciśnieniem 0,45 MPa w ciągu 2 godzin. Następnie do masy poreakcyjnej, schłodzonej do 343 K, dodaje się przy mieszaniu ciągłym stężony kwas solny do uzyskania pH = 2,5, po czym nadal ciągle mieszając, całość schładza się w ciągu 16 godzin do temperatury 291 – 295 K i filtruje, otrzymując jako osad wykrystalizowany kwas dl-asparaginowy i nieprzereagowany chlorek amonu oraz przesącz, stanowiący ług pokryształizacyjny. Osad przemycwa się trzykrotnie wodą o temperaturze 287 K, zaś odcieki po przemyciach łączy się z ługiem pokryształizacyjnym oraz z mieszaniną ługu pokryształizacyjnego i odcieków po przemyciach i krystalizacjach, otrzymanych z amonoliz opartych na kwasie lub bezwodniku maleinowym. Do przemycanego osadu dodaje się 0,06 m³ wody, po czym całość zobojętnia się wodą amoniakalną do pH = 6, a następnie podgrzewa się do 353 K i filtruje z dodatkiem 0,2 kg węgla aktywnego. Otrzymany przesącz przy mieszaniu ciągłym podgrzewa się do 373 K i zakwasza kwasem solnym stężonym do pH = 2,5, po czym całość chłodzi się w ciągu 16 godzin do temperatury 291 – 296 K i filtruje. Osad trzykrotnie przemycwa się wodą od chlorku amonu i suszy, otrzymując 65 kg czystego kwasu dl-asparaginowego, zaś ług pokryształizacyjny wraz z odciekami z przemyc i krystalizacji łączy się z ługiem pokryształizacyjnym oraz z odciekami z przemyc i krystalizacji z amonoliz opartych na kwasie maleinowym lub jego bezwodniku.

Otrzymana całkowita ilość czystego kwasu dl-asparaginowego wynosi 630 kg.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kwasu dl-asparaginowego przez wytrącenie go kwasem mineralnym z masy poreakcyjnej, otrzymanej na drodze amonolizy mieszaniny kwasu maleinowego lub jego bezwodnika i amoniaku w obecności chlorku amonu, a następnie kilkakrotne przemycanie i krystalizacje, z n a m i e n n y t y m, że ługi pokryształizacyjne i odcieki po przemyciach i krystalizacjach łączy się, poddaje zobojętnieniu wodą amoniakalną do pH = 6,5, po czym co najmniej dwustopniowemu zatężaniu, każdorazowo wydzielając wykrystalizowany chlorek amonu wraz z zaadsorbowanym kwasem dl-asparaginowym i maleinowym, stosowany następnie w proce-

się otrzymywania kwasu dl-asparaginowego w znany sposób, zaś do ługów wyczerpanych, zawierających sole amonowe kwasów dl-asparaginowego i maleinowego, dodaje się do uzyskania gęstości $1150 - 1165 \text{ kgm}^{-3}$ wodę, a następnie wodę amoniakalną w ilości zapewniającej jej stężenie 2,9 – 4,0% masowych w preparowanym ługu wyczerpanym, przy jednoczesnym stężeniu chlorku amonu 11 – 13% masowych, po czym całość poddaje się amonolizie w znany sposób dla otrzymywania kwasu dl-asparaginowego.