



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57076

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 21

Zgłoszono: 29. XII. 1966 (P 118 223)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 c *19/18*

Opublikowano: 10. VI. 1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: Zbigniew Leszczyński, Jan Kubica, Krzysztof Masłowski

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania kwasu fumarowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób izomeryzacji kwasu maleinowego do kwasu fumarowego w roztworach wodnych i w obecności katalizatora.

Kwas fumarowy jest stosowany do wyrobu żywic poliestrowych, elastomerów, plastyfikatorów, substancji adhezyjnych itp.

Ostatnio stosuje się go również w przemyśle spożywczym, gdzie zastępuje drogi kwas cytrynowy.

Znane są sposoby otrzymywania kwasu maleinowego przez izomeryzację kwasu maleinowego w obecności katalizatora w postaci rozpuszczalnych w wodzie związków bromu o wartościowości mniejszej od plus 5, np. NH_4Br w obecności czynników utleniających jak np. nadsiarczan amonu, powietrze, nadtlenek wodoru itp. Otrzymany na tej drodze kwas fumarowy jest bardzo drobno krystaliczny co utrudnia wydzielanie i oczyszczanie, poza tym sposób ten wymaga stosowania dodatkowo czynników utleniających.

Sposób według wynalazku polega na traktowaniu wodnych roztworów kwasu maleinowego o stężeniu większym od 5% wagowych związkami bromu pięciowartościowego w postaci soli kwasu bromowego jak np. KBrO_3 , NaBrO_3 , NH_4BrO_3 . Stosowana ilość katalizatora (w przeliczeniu na jon BrO_3^-) wynosi 0,01—5% wagowych w stosunku do kwasu maleinowego użytego do izomeryzacji. Izomeryzację prowadzi się w zakresie temperatur 15—160°C pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym.

2

Czas izomeryzacji w zależności od stężenia kwasu maleinowego, ilości soli kwasu bromowego oraz od temperatury izomeryzacji, wynosi od kilku do kilkadziesiąt minut.

5 Kwas fumarowy ze względu na jego bardzo małą rozpuszczalność w wodzie wypada z roztworu w formie stałej, po czym poddaje się go odwirowaniu lub sączeniu na filtrach, a przesącz i popłuczyny odrzuca się lub wykorzystuje do przygotowania nowej partii roztworu kwasu maleinowego przeznaczonego do izomeryzacji.

10 Do izomeryzacji sposobem według wynalazku może być użyty zarówno czysty roztwór wodny kwasu maleinowego jak i surowy roztwór kwasu maleinowego otrzymany przez absorpcję bezwodnika maleinowego powstającego w procesie utleniania węglowodorów np. benzenu. W przypadku stosowania surowego roztworu kwasu maleinowego poddaje się go wstępnemu oczyszczaniu i odbarwianiu np. za pomocą aktywnego węgla odbarwiającego i związków bielących.

15 Sposób izomeryzacji kwasu maleinowego do kwasu fumarowego według wynalazku jest prosty. Zwłaszcza korzystnie jest prowadzić proces pod zwiększonym ciśnieniem ze względu na uzyskiwanie kwasu fumarowego w postaci gruboziarnistych kryształów, co ułatwia dalszy przerób, a jednocześnie wymaga mniejszego zużycia katalizatora.

20 Przykład I. Surowy roztwór kwasu maleinowego o stężeniu około 40% wagowych poddaje

się odbarwieniu. Odbarwienie przeprowadza się w autoklawie (mieszalniku) za pomocą aktywnego węgla odbarwiającego w ilości 1% wagowych licząc na 100% kwas maleinowy w temperaturze 65°C przy stałym mieszaniu roztworu. Czas odbarwiania wynosi 1/2 godziny (gdy odbarwienie węglem odbarwiającym nie daje pozytywnych rezultatów dodaje się do roztworu 1–3% wagowych podchlorynu sodu licząc na 100% kwas maleinowy).

Po odbarwieniu roztworu kwasu maleinowego odsącza się węgiel odbarwiający na nuczcy pod zmniejszonym ciśnieniem, a przesącz kieruje do izomeryzacji. Odbarwiony roztwór kwasu maleinowego zadaje się w mieszalniku krystalicznym KBrO_3 w ilości 1,9% wagowych w stosunku do kwasu maleinowego i podgrzewa do temperatury 100°C pod normalnym ciśnieniem przy stałym mieszaniu roztworu. Po około 1/2 godzinnym mieszaniu roztworu praktycznie cały kwas maleinowy (około 98%) izomeryzuje do kwasu fumarowego, który w formie stałej wytrąca się z roztworu.

Uzyskaną mieszaninę oziębia się do temperatury pokojowej, a wytrącony kwas fumarowy odsącza się na nuczcy pod zmniejszonym ciśnieniem, przemycywa zimną wodą i suszy. Po wysuszeniu i zmiełeniu brył na młynku uzyskuje się biały produkt krystaliczny będący produktem handlowym. Przesącz i popłuczyny po wydzieleniu kwasu fumarowego kieruje się ponownie do procesu i stosuje do absorpcji bezwodnika maleinowego.

Przykład II. Surowy roztwór kwasu maleinowego o stężeniu około 40% wagowych, oczyszczony sposobem opisanym w przykładzie I, zadaje się w autoklawie krystalicznym KBrO_3 w ilości 0,5%

wagowych licząc na 100% kwas maleinowy. Następnie podgrzewa się roztwór do temperatury 145°C przy stałym mieszaniu i pod ciśnieniem 4 atmosfer. Dalej proces prowadzi się sposobem opisanym w przykładzie I. Uzyskuje się grubo-krystaliczny produkt z wydajnością 98%.

Przykład III. Surowy roztwór kwasu maleinowego o stężeniu 40% oczyszczony jak w przykładzie I zadaje się w mieszalniku krystalicznym KBrO_3 w ilości 0,1% w stosunku do kwasu maleinowego w temperaturze pokojowej i miesza około 2 godziny. Proces prowadzi się dalej jak w przykładzie I. Uzyskuje się czysty kwas fumarowy z wydajnością 96%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasu fumarowego przez izomeryzację kwasu maleinowego w roztworach wodnych w obecności związku bromu jako katalizatora, **znamienny tym**, że izomeryzację prowadzi się w obecności soli kwasu bromowego w temperaturze 15–160°C, przy stałym mieszanii pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że izomeryzacji poddaje się co najmniej 5% roztwór wodny kwasu maleinowego w obecności 0,01–5% wagowych soli kwasu bromowego w przeliczeniu na jon BrO_3^- w stosunku do kwasu maleinowego.
3. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się KBrO_3 , NH_4BrO_3 lub NaBrO_3 .