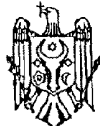




MD 2147 F1 2003.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2147** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) Int. Cl.⁷: C 07 C 59/42

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2002 0097 (22) Data depozit: 2002.03.15	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2003.04.30, BOPI nr. 4/2003
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: DUCA Gheorghe, MD; GONȚA Maria, MD; TARAN Nicolae, MD; MEREUȚĂ Aliona, MD; IAMBARȚEV Viorica, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de obținere a dihidroxifumaratului acid de sodiu**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la un procedeu de obținere a dihidroxifumaratului acid de sodiu, utilizat ca anti-oxidant în stabilizarea materiei prime vinicole.

Procedeul include oxidarea acidului tartric cu peroxid de hidrogen în prezența catalizatorului - sării Mohr și hidrochinonei, în calitate de reducător, totodată concentrația peroxidului de hidrogen este

2
5 de 40%, cu adăugarea ulterioară a soluției apoase de clorură de sodiu la rece, în următorul raport, g:
acid tartric 150
peroxid de hidrogen (anhidru) 34,0...42,5
sarea Mohr 4,2...10,5
10 hidrochinonă 0,075...0,375
clorură de sodiu 90...281.
Revendicări: 1

MD 2147 B1 2003.04.30

Descriere:

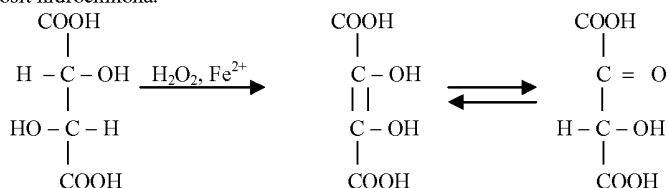
Invenția se referă la un procedeu de obținere a dihidroxifumaratului acid de sodiu, utilizat ca antioxidant în stabilizarea materiei prime vinicole.

Potențialul de oxido-reducere are o mare importanță pentru calitatea vinului, ce este determinată de proprietățile organoleptice ale produselor vinicole.

Este cunoscut procedeu de sinteză a dihidroxifumaratului acid de sodiu din acid tartric [1], care constă în oxidarea acidului tartric cu peroxid de hidrogen (5%) în prezența catalizatorului – sării Mohr și a reducătorului – sării dihidroxifumaratului acid de sodiu la temperatura de $-5...-3^{\circ}\text{C}$, adăugarea soluției apoase reci de NaCl cu o viteză anumită, astfel ca temperatura de reacție a amestecului să fie menținută la 0°C , menținerea amestecului obținut timp de 24 ore în frigider, separarea, spălarea și uscarea sedimentului format (produsului finit).

Dezavantajele procedurii dat de obținere a DFH_3Na constau în folosirea irațională a substanțelor inițiale, în special a acidului tartric, și randamentul mic al reacției de sinteză – 17,1%.

Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut este procedeu de obținere a dihidroxifumaratului acid de sodiu după reacția Fenton, care constă în oxidarea acidului tartric cu peroxid de hidrogen, la temperatura de $-5...-3^{\circ}\text{C}$ în prezența catalizatorului - sării Mohr și a reducătorului - hidrochinonă, adăugarea soluției apoase reci de NaCl cu o viteză anumită, astfel ca temperatura de reacție a amestecului să fie menținută la 0°C , menținerea amestecului obținut timp de 24 ore în frigider, separarea, spălarea și uscarea sedimentului format [2]. Oxidarea acidului tartric se efectuează cu peroxid de hidrogen cu concentrația de 30%. În calitate de catalizator s-a introdus sarea Mohr și ca reducător s-a folosit hidrochinona.



În soluții apoase se instaurează un echilibru tautomic între forma enolică și forma cetonică. În consecința studiului s-a constatat că în stare solidă acest acid se află sub forma cetonică și reprezintă acidul oxaliglicolic (AOLC). În soluție la pH – uri joase există forma cetonică, iar cu creșterea pH-ului echilibrul se deplasează spre forma enolică (la pH 4 există 80% AOLC și 20% acid dihidroxifumaric (DFH_4)). Pentru separarea acidului dihidroxifumaric din mediul reactant se utilizează clorura de sodiu. Randamentul reacției după procedeu dat este de 8,8% [2].

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în elaborarea unui procedeu de obținere a dihidroxifumaratului acid de sodiu care ar asigura un randament mai mare al reacției de sinteză și ar micșora cantitățile produselor de reacție.

Esența invenției constă în aceea că procedeu include oxidarea acidului tartric cu peroxid de hidrogen în prezența catalizatorului – sării Mohr și a reducătorului hidrochinonă, adăugarea soluției apoase de clorură de sodiu la rece, apoi menținerea amestecului obținut timp de 24 ore la temperatură sub 0°C , separarea, spălarea și uscarea sedimentului format, totodată concentrația peroxidului de hidrogen este de 40%, în următorul raport al reagenților inițiali, g:

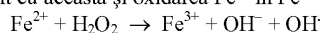
acid tartric	150
peroxid de hidrogen (anhidru)	34,0...42,5
sarea Mohr	4,2...10,5
hidrochinonă	0,075...0,375
clorură de sodiu	90...281.

Rezultatul invenției constă în sporirea randamentului de obținere a DFH_3Na până la 36,7%.

Rezultatul este condiționat în special de creșterea raportului molar inițial între reacții primei etape a reacției – etapa de oxidare a acidului tartric cu H_2O_2 (40%) în prezența catalizatorului (sării de Fe^{2+}) și a reducătorului – ionilor Fe^{3+} (hidrochinona).

Mecanismul acestei reacții este complex și include mai multe etape elementare:

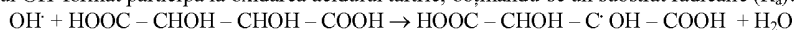
a) formarea radicalilor $\text{OH}^{\cdot}$, concomitent cu aceasta și oxidarea Fe^{2+} în Fe^{3+} :



Concentrația ionilor Fe^{3+} în mediul de reacție depinde de concentrația oxidantului (H_2O_2), 2/3 din ionii Fe^{2+} se transformă în ioni Fe^{3+} .

Pentru a regenera ionii Fe^{2+} se adaugă hidrochinona, care posedă proprietăți reducătoare cu Fe^{3+} .

b) Radicalul $\text{OH}^{\cdot}$ format participă la oxidarea acidului tartric, obținându-se un substrat radicalic (R_a):

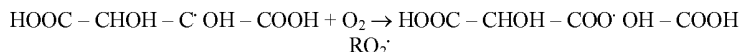


R_a

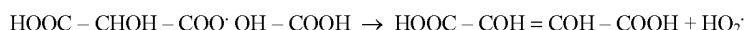
MD 2147 B1 2003.04.30

4

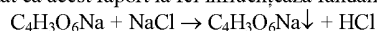
c) Substratul radicalic interacționează în continuare cu O₂ (condiții aerobe), formând radicalul peroxidic (RO₂·), Gh. Duca, Iu. Scurlatov, A. Sicev, Redox catalysis and ecological chemistry, Chișinău, CE USM, 2002:



d) Radicalii peroxidici sunt foarte instabili și ușor se descompun formând acidul dihidroxifumaric DFH₄ și radicalul HO₂·:



La fel, rezultatul a fost determinat și de raportul molar între reactanți la etapa a doua – interacțiunea acidului dihidroxifumaric cu NaCl. S-a constatat că acest raport la fel influențează randamentul reacției:



Sarea formată este puțin solubilă, de aceea echilibrul este deplasat în partea formării dihidroxifumaratului acid de sodiu.

Pentru a stabili posibilitatea obținerii dihidroxifumaratului acid de sodiu cu un randament mai înalt au fost stabilite domeniile de variație ale parametrilor de bază ce duc la creșterea randamentului produsului finit și a fost aplicat programul central compozițional – ortogonal II (PCCO) de modelare și optimizare a procedurii de obținere a DFH₃Na.

Exemplu

150 g acid tartric se dizolvă în 100 ml H₂O, se adaugă 4,2 g sare Mohr, 0,15 g hidrochinonă, se răcește până la -10°C și atent se adaugă 34 ml H₂O₂ de 40%, cu viteză mică, astfel ca temperatura amestecului reactant să fie între -5°C și -3°C. După adăugarea peroxidului de hidrogen amestecul se agită încă 30 min la această temperatură. Apoi se adaugă soluție de NaCl rece (90 g în 300 ml H₂O) cu o astfel de viteză ca temperatura mediului reactant să nu fie mai mare de 0°C. Apoi amestecul reactant se ține în frigider timp de 24 ore și sedimentul format se filtrează, se spală cu cantități mici de apă distilată rece. Sedimentul obținut se usucă la aer liber.

În continuare s-au variat concentrațiile reactanților și pentru fiecare caz s-a calculat randamentul reacției. Exemplele de realizare a invenției și randamentul de dihidroxifumarat acid de sodiu obținut sunt date în tabelul 1.

Tabelul 1

Nr.	Cantitatea de moli de H ₂ O ₂ adăugată, mol	Cantitatea de NaCl adăugată, g	Cantitatea de sare Mohr adăugată, g	Cantitatea de hidrochinonă adăugată, g	Randamentul, %
1	1,0	225	10,50	0,375	26,2
2	0,4	90	10,50	0,375	0,8
3	1,0	90	4,20	0,375	15,2
4	0,4	225	4,20	0,375	9,7
5	1,0	90	10,50	0,150	17,26
6	0,4	225	10,50	0,150	10,6
7	1,0	225	4,20	0,150	32,2
8	0,4	90	4,20	0,150	12,4
9	1,0	90	10,50	0,375	0,5
10	0,4	225	10,50	0,375	1,0
11	1,0	225	4,20	0,375	22,2
12	0,4	90	4,20	0,375	7,0
13	1,0	225	10,50	0,150	28,0
14	0,4	90	10,50	0,150	9,2
15	1,0	90	4,20	0,150	27,2
16	0,4	225	4,20	0,150	10,2
17	0,7	157,5	7,35	0,263	15,7
18	1,4	157,5	7,35	0,263	0,0
19	0,2	157,5	7,35	0,263	6,0
20	0,7	315	7,35	0,263	15,0
21	0,7	45,0	7,35	0,263	5,8
22	0,7	157,5	14,70	0,263	14,0
23	0,7	157,5	2,10	0,263	9,3
24	0,7	157,5	7,35	0,525	0,0
25	0,7	157,5	7,35	0,075	13,4

MD 2147 B1 2003.04.30

5

Ca rezultat al studiilor experimentale s-a obținut creșterea randamentului reacției de sinteză a dihidroxifumaratului acid de sodiu de la 17,1% până la 32,24%, condițiile de parcurgere a reacției sunt date în exemplul 7 din tabelul 1.

Conform metodei de optimizare se analizează următorii factori:

Z_1 – cantitatea de moli de H_2O_2 adăugată (0,4...1 mol)

Z_2 – cantitatea de NaCl adăugată (90...225 g)

Z_3 – cantitatea de sare Mohr adăugată (4,2 ... 10,5 g)

Z_4 – cantitatea de hidrochinonă adăugată (0,15...0,375 g)

S-au stabilit nivelele de bază și intervalele de variație care sunt date în tabelul 2.

Tabelul 2

Nivelele de bază și intervalele de variație a reactanților

	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4
Z_1^0	0,7	157,5	7,35	0,2625
ΔZ_1	0,3	67,5	3,15	0,1125

Correspondența dintre factorii exprimați în unități naturale și unități codificate este dată în tabelul 3:

Tabelul 3

Factorul	Cantitatea de moli de peroxid de hidrogen (H_2O_2) adăugată		Cantitatea de clorură de sodiu (NaCl) adăugată		Cantitatea de sare Mohr ($FeSO_4 \cdot 5H_2O$) adăugată		Cantitatea de hidrochinonă ($C_6H_4(OH)_2$) adăugată	
	Unități naturale, mol	Valori codificate	Unități naturale, g	Valori codificate	Unități naturale, g	Valori codificate	Unități naturale, g	Valori codificate
Nivel de bază	$Z_0=0,7$	0	$Z_0=157,5$	0	$Z_0=7,35$	0	$Z_0=0,2625$	0
Interval de variație	$\Delta Z=0,3$	-	$\Delta Z=67,5$	-	$\Delta Z=3,15$	-	$\Delta Z=0,1125$	-
Nivel superior	1,0	1	225	1	10,50	1	0,375	1
Nivel inferior	0,4	- 1	90	- 1	4,20	- 1	0,150	- 1
Valoare oarecare	1,2	1,3	80	- 1,1	5,20	- 0,6	0,420	1,3

Conform programării central compoziționale – ortogonală II (PCCO) în baza datelor experimentale obținute (Exemplele 1-25) a fost calculat randamentul teoretic de obținere a dihidroxifumaratului acid de sodiu care este de 41% și corespunde următorilor parametri: 1,3 moli H_2O_2 , 292,5 g NaCl, 4,2 g sare Mohr, 0,0375 g hidrochinonă.

Acest rezultat teoretic a fost verificat practic. Randamentul practic obținut pentru sinteza DFH_2Na este de 36,7% și corespunde următorilor parametri: 1,25 moli H_2O_2 , 281 g NaCl, 4,2 g sare Mohr, 0,0375 g hidrochinonă.

Experimental, în condiții de laborator, nu a fost posibilă adăugarea a 1,3 moli de peroxid de hidrogen, deoarece la adăugarea a 1,25 moli de peroxid de hidrogen reacția se sfârșea, adică temperatura amestecului nu mai varia. Excesul de oxidant duce la obținerea produsului finit nepur (tehnice). Respectiv, a fost micșorată și cantitatea soluției de NaCl.

MD 2147 B1 2003.04.30

6

(57) Revendicare:

Procedeu de obținere a dihidroxifumaratului acid de sodiu, care include oxidarea acidului tartric cu peroxid de hidrogen, în prezența catalizatorului, sării Mohr și a reducătorului hidrochinonă, adăugarea soluției apoase de clorură de sodiu la rece, apoi menținerea amestecului obținut timp de 24 ore la temperatura sub 0°C, separarea, spălarea și uscarea sedimentului format, **caracterizat prin aceea că** concentrația peroxidului de hidrogen este de 40%, în următorul raport al reagenților inițiali, g:

acid tartric	150
peroxid de hidrogen (anhidru)	34,0...42,5
sarea Mohr	4,2...10,5
hidrochinonă	0,075...0,375
clorură de sodiu	90...281.

(56) Referințe bibliografice:

1. SU 1391032 A1, 1986.03.04
2. Тюренкова Г. Н., Липунова Г. Н. О получении дикетоянтарной кислоты, Журнал прикладной химии, том 41, nr.3, 1968, с. 664-665

Șef-adjunct
Direcție Inventii:

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2002 0097		
(22) Data depozit: 2002.03.15		
(51) ⁷ : C 07 C 59/42 Alți indici de clasificare: Titlul : Procedeu de obținere a dihidroxifumaratului acid de sodiu (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : Procedeu de obținere a dihidroxifumaratului acid de sodiu		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
(MD, EA, SU) Int. Cl. ⁷ C 07 C 59/42 MD Baza de date naționale: 1994-2003 EA Revista Euroasiatică: 1996-2002 SU colecția de certificate de autor la BRIT		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
	SU 1391032 A1, 1986.03.04	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării 2003.02.07		
Examinatorul		EGOROVA Tamara