



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 27.IX.1961 (P 97 388)

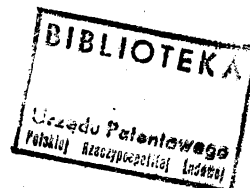
Pierwszeństwo: 10.X.1960 Stany
Zjednoczone Ameryki

Opublikowano: 8.I.1966

Kl. 12 o, 21

MPK

UKD



Współtwórcy wynalazku: inż. Joseph L. Russel, inż. Harry Olenberg

Właściciel patentu: Halcon International, Inc., Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania kwasu fumarowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu fumarowego. Znany jest sposób otrzymywania kwasu fumarowego przez izomeryzację kwasu maleinowego w podwyższonej temperaturze lub przy użyciu katalizatorów, takich jak rozpuszczalne związki bromu o wartościowości bromu niższej niż 5 oraz czynnika utleniającego o mocy utleniania co najmniej około 1,23 V. Tym znanym sposobem, zwłaszcza prowadzonym w podwyższonej temperaturze otrzymuje się zabarwiony produkt, co jest niepożądane i wymaga dodatkowego oczyszczania.

Stwierdzono, że otrzymuje się kwas fumarowy o mniejszym stopniu zabarwienia, jeżeli izomeryzację kwasu maleinowego prowadzi się w obecności znanego katalizatora z rozpuszczalnego związku bromu o wartościowości bromu niższej od 5, czynnika utleniającego o mocy utleniania co najmniej około 1,23 wolt oraz tlenu cząsteczkowego.

W tych warunkach możliwe jest prowadzenie procesu w wyższej temperaturze, przy czym kwas fumarowy uzyskany z poddawanych izomeryzacji bardzo zabarwionych roztworów popłuczkowych zawierających różne ilości kwasu maleinowego, posiada bardzo niski stopień zabarwienia. Proces prowadzi się przy ciągłym doprowadzaniu do mieszaniny reakcyjnej powietrza lub zamiast powietrza gazów zawierających tlen cząsteczkowy, jak na przykład czystego tlenu, powietrza wzbogaconego dodatkowym tlenem lub tlenu rozpuszczonego w

2

jednym lub kilku gazach obojętnych. Zamiast wprowadzenia do mieszaniny gazu zawierającego tlen cząsteczkowy można prowadzić reakcję pod ciśnieniem gazu zawierającego tlen cząsteczkowy, korzystnie wyższym od atmosferycznego. Najlepsze wyniki osiąga się przy przeprowadzaniu powietrza przez mieszaninę reakcyjną pod niewielkim ciśnieniem, na przykład 0,35 — 7,03 atm.

Ilość tlenu cząsteczkowego, potrzebna do reakcji zależy od temperatury i czasu trwania reakcji, od stopnia czystości roztworu kwasu maleinowego i od wymaganego zabarwienia wytwarzanego kwasu fumarowego. Przy zastosowaniu powietrza do reakcji, przepływ powinien wynosić 1/2 — 5000, a najkorzystniej 2 — 2000 części objętościowych na godzinę. Przy mniejszym przepływie powietrza stosuje się wyższe ciśnienie.

Reakcja zachodzi w temperaturze 40—120°C, najkorzystniej powyżej 100°C.

Przytoczone w poniższych przykładach zabarwienie według APHA glikol zostało określone w następujący sposób: do mieszaniny 22,5 g kwasu fumarowego i 23 ml glikolu etylenowego w kolbie Wesslera o objętości 100 ml wprowadza się azot w ilości 2—4 pęcherzyków na sekundę. Nie przerywając dopływu azotu mieszaninę ogrzewa się w piecu lub w kąpeli do temperatury 215°C w ciągu 20 minut. Następnie przeprowadza się pomiar barwy według APHA i powtarza proces przy zastosowaniu samego glikolu etylenowego. Następnie odejmuje

się wartość wskaźnika barwy według APHA glikolu od wartości wskaźnika barwy mieszaniny kwasu fumarowego z glikolem w celu otrzymania wartości wskaźnika barwy kwasu fumarowego według APHA.

Przykład I. Przeprowadzono cztery próby z zabarwionym roztworem popłuczkowym zawierającym około 35% wagowych kwasu maleinowego, uprzednio traktowanego węglem aktywnym. Do każdej z prób dodano 0,45% wagowych bromku amonu i 2,7% wagowych nadsiarczanu amonu w stosunku do kwasu maleinowego. We wszystkich przypadkach uzyskany roztwór podgrzewano w ciągu 30 minut do temperatury 80°C, a uzyskany kwas fumarowy odsączono i przepłukano wodą.

W owych czterech próbach, jak to wynika z niżej podanej tabeli, doprowadzano tlen cząsteczkowy podczas reakcji w rozmaity sposób, uzyskując kwas fumarowy o różnym zabarwieniu przy tej samej prawie wydajności.

	Zabarwienie według APHA glikol
Próba A — wprowadzono 1000 części objętościowych powietrza w stosunku do objętości roztworu reakcyjnego na godzinę	45
Próba B — pod normalnym ciśnieniem bez doprowadzenia powietrza	120
Próba C — wprowadzono 100 części objętościowych powietrza w stosunku do objętości roztworu na godzinę	55
Próba D — wprowadzono 100 części objętościowych powietrza w stosunku do roztworu na godzinę przy ciśnieniu 0,84 atm.	45

Powyższe zestawienie obrazuje wpływ, jaki wywiera tlen cząsteczkowy na zabarwienie kwasu fumarowego. Jak z tego wynika najlepsze wyniki uzyskuje się, jeśli przeprowadza się przez mieszaninę reakcyjną powietrze w sposób ciągły. Do roz-

tworów o podobnym zabarwieniu można stosować mniejszą prędkość przepływu powietrza przy podwyższonym ciśnieniu.

Przykład II. Do zabarwionego wodnego roztworu popłuczkowego, uprzednio traktowanego węglem aktywnym i zawierającego około 35% kwasu maleinowego, dodano bromek amonu i nadsiarczanu amonu w ilościach jak w przykładzie I. Otrzymany roztwór podgrzewano około 30 minut przy pomocy wymiennika ciepła i pod ciśnieniem atmosferycznym do temperatury 65–71°C podczas stałego przepływu powietrza. Otrzymany kwas fumarowy po odsączeniu i przemyciu wykazuje zabarwienie APHA glikol 45–55.

Odwrotnie, gdy taki sam roztwór podgrzewano do temperatury 62,4–65°C, w częściowej próżni otrzymano kwas fumarowy o zabarwieniu APHA glikol 75–100. Wynika z tego, że stosowanie powietrza znacznie polepsza zabarwienie produktu w porównaniu z prowadzeniem procesu przy zmniejszonym ciśnieniu.

Przykład III. Postępowano jak w przykładzie II z tym, że podgrzewano roztwór do temperatury 62,4–67,2°C i otrzymano kwas fumarowy o zabarwieniu APHA glikol 55.

Gdy taki sam roztwór uprzednio oczyszczony za pomocą N_2 poddano podobnej obróbce w temperaturze 65–73°C w atmosferze azotu, otrzymany kwas fumarowy wykazywał zabarwienie według APHA glikol 125–150.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu fumarowego przez izomeryzację kwasu maleinowego w roztworze wodnym w obecności rozpuszczalnego związku bromu, zawierającego brom o wartościowości niższej niż 5 oraz czynnika utleniającego o mocy utleniania co najmniej około 1,23 V, **znamienny tym**, że proces izomeryzacji prowadzi się w obecności tlenu cząsteczkowego w temperaturze 40–120°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu kwasu maleinowego wprowadza się w sposób ciągły powietrze w ilości od 0,5–5000 części objętościowych na godzinę w stosunku do objętości roztworu.