



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 13.V.1961 (P 96 495)

Pierwszeństwo: 17.VI.1960 Stany
Zjednoczone Ameryki

Opublikowano: 31.III.1965

Kl. 12 o, 11

MKP

UKD

BIBLIOTEKA

Współtwórcy wynalazku: Alfred Saffer, Harry Alenberg
Właściciel patentu: Halcon International, Inc. Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania kwasu fumarowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu fumarowego o wysokiej czystości, przez izomeryzację kwasu maleinowego, pochodzącego z produktu utlenienia benzenu.

Według dotychczas znanych sposobów kwas fumarowy otrzymuje się jak następuje. Benzen poddaje się utlenianiu tlenem powietrza w obecności katalizatorów, zwłaszcza związków wanadu lub wanadowo-molibdenowych umieszczonych ewentualnie na nośniku. Wytworzony w wyniku utleniania bezwodnik maleinowy, absorbuje się w wodzie lub cieczy zawierającej wodę, otrzymując roztwór kwasu maleinowego, który poddany następnie izomeryzacji tworzy kwas fumarowy.

W wyżej opisanym procesie uzyskiwano stosunkowo niewielkie wydajności przemiany kwasu maleinowego w fumarowy, przeciętnie bowiem wydajność ta wynosiła 70—80% wydajności teoretycznej.

Stwierdzono, że wydajność ta znacznie wzrasta, jeżeli izomeryzacji podda się roztwór kwasu maleinowego pochodzącego z co najmniej 95%-owej przemiany benzenu na bezwodnik maleinowy w procesie utleniania benzenu tlenem.

Stwierdzono ponadto, że wzrost wydajności wspomnianej izomeryzacji następuje także, jeżeli podda się jej oczyszczony roztwór kwasu maleinowego.

W tym celu roztwór kwasu maleinowego wprowadza się w zetknięciu ze stałym adsorbentem, po

2

czym oczyszczony roztwór poddaje się izomeryzacji.

Korzystnym jest także, jeżeli proces izomeryzacji prowadzi się w temperaturze 40—130°C w obecności katalizatora amonowego izomeryzacji, takiego jak mocznik itd.

Jeszcze lepsze wyniki uzyskuje się według wynalazku jeżeli izomeryzacji podda się roztwór kwasu maleinowego, pochodzącego z co najmniej 97%-owej przemiany benzenu na bezwodnik maleinowy, najkorzystniej z przemiany 98—99%-owej.

Zjawisko podniesienia się stopnia wydajności izomeryzacji w wyniku stosowania sposobu według wynalazku trudno jest wyjaśnić teoretycznie, lecz zostało ono potwierdzone doświadczalnie, o czym świadczą następujące przykłady, nie ograniczające zakresu wynalazku, zwłaszcza przykład I w zestawieniu z przykładem porównawczym.

Przykład I. Katalizator o składzie: 1.5—8% V_2O_5 , 0.1—0.01% P_2O_5 , 0.3—0.01% Na i 0.1—0.0081% Ni nanosi się na uprzednio przygotowane cząstki nieorganicznego materiału ognioodpornego, o średnicy przeciętnie 5—13 mm i o powierzchni właściwej 0.002—10 m² na 1 g. Wytwarzanie takiego katalizatora jest szczegółowo opisane w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 777 860.

Katalizator umieszcza się w pionowym rurowym reaktorze o średnicy 22,2 mm, wysokość złoża

304,8 cm. Wewnętrzna powierzchnia rury reaktora może być ze zwykłej stali lub z nierdzewnej i jest otoczona czynnikiem regulującym temperaturę, takim jak stopiona sól, stopiony metal itd.

W procesach na małą skalę lub w pojedynczej rurze, w celu utrzymania pożądanej temperatury reakcji rurą otacza się płaszcz miedziany z węzownicą ogrzewaną za pomocą prądu elektrycznego.

Mieszanie benzenu i powietrza doprowadza się do górnej części reaktora i skierowuje do dolnej części z szybkością objętościową 2500 części objętościowych/godzinę (objętość gazu ma objętość katalizatora na godzinę).

Zasilająca mieszanina zawiera 1,21% molowych benzenu w powietrzu. Utrzymuje się temperaturę reakcji 365°C. Produkt reakcji absorbuje się w wodzie lub w cieczy zawierającej wodę.

W wyniku następuje 98,9%-owa przemiana benzenu (68,6% molowych bezwodnika maleinowego) w bezwodnik maleinowy, który absorbuje się w wodzie lub cieczy zawierającej wodę. Ciecz przeprowadza się powoli przez kolumnę odbarwiającą o długości 66 cm i 8 mm średnicy wewnętrznej. Kolumna jest wypełniona węglem aktywowanym.

Zabarwienie odcieku z kolumny jest równe około 60 według skali A P H A. Zawartość kwasu maleinowego w 175,8 g odbarwionej cieczy wynosi 43,8%. Kwas ten izomeruje się w temperaturze 100°C we wstrząsanej kolbie, stosując jako katalizator 1,35% wagowo $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, w przeliczeniu na kwas. Po 7 1/2 minutach masę reakcyjną oziębia się do temperatury 24°C i sączy, odzyskując 76,8 g kwasu fumarowego. Odpowiada to 96,2% teoretycznej konwersji kwasu maleinowego w fumarowy.

Przykład porównawczy. Postępuje się jak wyżej, z wyjątkiem tego, że stosuje się 1,2% molowych benzenu w ładunku i temperaturę reakcji 356°C. Otrzymuje się 93,9%-ową konwersję benzenu (63,8% molowych bezwodnika maleinowego). Nietraktowana ciecz jest ciemno zabarwiona, to znaczy wykazuje zabarwienie około 8 według skali Gardner'a. Zabarwienie odcieku z kolumny odbarwiającej wynosi około 1 według skali Gardner'a.

Zawartość kwasu maleinowego w 150 g odcieku (41,7% kwasu) izomeruje się jak wyżej i uzyskuje 38,1 g kwasu fumarowego. Równa się to 76,6% konwersji teoretycznej kwasu maleinowego w kwas fumarowy.

Godnym uwagi jest, że sposób według przykładu I daje znacznie większe wydajności, podczas gdy porównawczy przykład daje niską wydajność przy podobnym traktowaniu i w podobnych warunkach izomerizacji, co prowadzi do wniosku, że stopień konwersji benzenu wpływa istotnie na późniejszą wydajność kwasu fumarowego.

Przykład II. Powtarza się sposób z przykładu I lecz stosuje się kolumnę odbarwiającą, zawierającą następujące warstwy:

I-sza warstwa 30,5 cm wysokości z aktywowanego węgla

II-ga warstwa 5,1 cm wysokości z żywicy kationitowej

III-cia warstwa 30,5 cm wysokości z aktywowanego węgla.

Zabarwienie według A P H A odcieku — 40. Otrzymuje się wyniki podobne do otrzymanych w przykładzie I.

Powtarza się sposób według przykładu I lecz stosuje kolumnę odbarwiającą, która zawiera tylko tlenek glinowy. Otrzymuje się wyniki podobne do uzyskanych z przykładu I.

Przykład III. Powtarza się postępowanie z przykładu I stosując kolumnę odbarwiającą, która zawiera żel krzemionkowy i otrzymuje się wyniki podobne do uzyskanych z przykładu I.

Przykład IV. Powtarza się postępowanie z przykładu I, lecz ciecz przeprowadza się w papkę z ziemią okrzemkową, po czym przesącza. Otrzymuje się wyniki podobne do uzyskanych według przykładu I.

Porównywalne wyniki w stosunku do poprzednich otrzymuje się, gdy wsad zawiera 1,2 — 1,42% molowych benzenu i stosuje się temperaturę reakcji 350 — 450°C. Konwersja benzenu musi wynosić co najmniej 95%, pożądane co najmniej 97%, najkorzystniej 98 — 99%, a szybkość objętościowa mieszaniny benzenu i powietrza powinna wynosić 2000 — 3000 części objętościowych/godzinę, korzystnie 2500 części objętościowych/godzinę.

Pożądane jest, żeby odcinek lub przesącz z traktowania adsorbentem miał zabarwienie nie wyższe od 7 według skali Gardner'a korzystnie nie wyższe 4, najkorzystniej nie wyższe 1. Wzorzec stosowany w celu oznaczenia ilości lub intensywności zabarwienia produktów w postaci roztworu jest znany jako skala wzorcowego zabarwienia A P H A (standard color test). Skala ta praktykowana przez American Public Health Association znana jest jako Hazen Platinum Cobalt Scale, a opis jej znajduje się w „Standard Method of Chemical Analysis” Wilford W. Scott wyd. 5, str. 2048.

Dla zabarwionego produktu wyjściowego, którego zabarwienie przekracza zakres wyżej podanej skali, stosuje się wzorzec do wskazywania intensywności zabarwienia cieczy, znany jako Gardner Color Standard (1933). Jest to układ kolorystyczny Paint and Varnish Industry i opis jego jest zamieszczony w „Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colors” 9 wyd. (1939) str. 69. Institut of Paint and Varnish Reserch, Washington D.C. by Henry A. Gardner.

Im niższy jest stopień zabarwienia odcieku, tym jest to korzystniej dla izomerizacji, nawet poniżej zabarwienia 7 lub niższego, według A P H A. Do selektywnego usuwania zanieczyszczeń lub zabarwiających ciał można stosować stały adsorbent, jak to już wykazano w przykładach. Traktowanie może polegać na przepuszczaniu cieczy przez adsorbent podczas, gdy ten ostatni pozostaje w spoczynku lub przez zmieszanie adsorbenta z cieczą i następnie oddzielenie traktowanej cieczy od niego. Na ogół na 1 część wagową adsorbenta stosuje się 1 — 300 części cieczy, korzystnie 100 — 250, najkorzystniej około 200. Traktowanie adsorbentem prowadzi się korzystnie w temperaturze pokojowej. Jednakże mogą być stosowane wyższe lub niższe temperatury, o ile w tych temperaturach kwas maleinowy pozostaje w roztworze. Na ogół można prowadzić traktowanie adsorbentem w temperaturze

pokojujowej roztworów o stężeniu wyższym od 40%-owego kwasu maleinowego można stosować roztwory o stężeniach w granicach 15—70, korzystnie 30—50, najkorzystniej 35—40%, lub nieco wyższych.

Temperatura izomeryzacji 40—130°C.

Należy podkreślić, że wysoki stopień przemiany benzenu w bezwodnik maleinowy prowadzi w wyniku do zmniejszenia do minimum powstawania szkodliwych zanieczyszczeń. Wynalazek można stosować również w przypadku wytwarzania kwasu fumarowego z produktów utlenienia powietrzem 2-buteny i innych wyjściowych węglowodorów, stosowanych do wytwarzania bezwodnika maleinowego i kwasu maleinowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu fumarowego przez izomeryzację kwasu maleinowego, otrzymanego z produktu utlenienia benzenu tlenem w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że izomery-

zacji poddaje się roztwór kwasu maleinowego pochodzącego z co najmniej 95%-owej przemiany benzenu w bezwodnik maleinowy, przy czym roztwór ten przed izomeryzacją wprowadza się w zetknięcie ze stałym adsorbentem, a izomeryzację prowadzi się w obecności znanych katalizatorów w podwyższonej temperaturze.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że izomeryzacji poddaje się roztwór kwasu maleinowego pochodzącego z korzystnie 97%-owej przemiany benzenu w bezwodnik maleinowy.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że izomeryzacji poddaje się roztwór kwasu maleinowego pochodzącego z najkorzystniej 98—99%-owej przemiany benzenu w bezwodnik maleinowy.
4. Sposób według zastrz 1—3, **znamienny tym**, że izomeryzację prowadzi się w temperaturze 40—130°C w obecności katalizatora.