



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 102

(21) PV 6752-87.I
(22) Přihlášeno 18 09 87

(40) Zveřejněno 14 05 90
(45) Vydáno 07 10 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 57/15
C 07 C 51/353

(75) Autor vynálezu

HÁJEK JIŘÍ ing.,
SLABÝ PĚTR ing.,
ČAPEK ANTONÍN ing., NERATOVICE,
KAPLÁNEK RUDOLF, IHENICE,
HAMPL FRANTIŠEK ing., CSc., PRAHA

(54)

Způsob výroby kyseliny fumarové

(57) Kyselina fumarová se vyrábí z maleinanhydridu a/nebo kyseliny maleinové za použití ultrazvuku v přítomnosti thiomocoviny nebo thiomocoviny v přítomnosti minerální kyseliny nebo thiosemikarbazidu při teplotách 10 - 50 °C. Získaná kyselina fumarová je ve vysoké kvalitě i výtěžku.

Vynález se týká způsobu výroby kyseliny fumarové z maleinanhydridu a/nebo kyseliny maleinové.

Kyselina fumarová se v technologickém měřítku vyrábí izomerací kyseliny maleinové, která je snadno dostupná hydrolýzou maleinanhydridu. Ten se získává především katalytickou oxidací benzenu vzdušným kyslíkem, nebo také katalytickou oxidací n-butanu nebo jejich směsí s n-butanem. Vzhledem k větší termodynamické stabilitě kyseliny fumarové (energeticky chudší trans izomer) oproti kyselině maleinové (cis izomer) probíhá izomerace poměrně snadno. Literatura uvádí řadu postupů, při kterých je tato cis-trans-izomerace katalyzována termicky, kyselinami (například kyselina chlorovodíková, kyselina jodovodíková), anorganickými solemi (například peroxidisíran amonný v kombinaci s bromidem amonným), sirnými sloučeninami, bromem atd. Při těchto katalytických izomeracích je nutná vyšší reakční teplota od 50 °C do teploty varu roztoků buď za atmosferického tlaku, nebo za vyššího tlaku, čímž rostou energetické nároky na výrobu kyseliny fumarové a také vzrůstají nároky na výrobní zařízení.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby kyseliny fumarové katalytickou izomerací kyseliny maleinové podle vynálezu, jehož podstatou je, že se izomerace kyseliny maleinové provádí ultrazvukem při teplotě v rozmezí 10 až 50 °C v přítomnosti thiomochoviny nebo thiomochoviny v přítomnosti minerální kyseliny nebo thiosemikarbazidu sonokatalýzou.

Vychází se buď z kyseliny maleinové, nebo z maleinanhydridu, který se snadno a rychle hydrolýzuje ultrazvukem za normální teploty na kyselinu maleinovou, která se bez izolace izomeruje.

Způsob výroby podle vynálezu poskytuje kyselinu fumarovou ve vysokém výtěžku a vyhovující čistotě.

Vynález blíže objasňuje následující příklady způsobu výroby podle vynálezu, které však rozsah vynálezu nikterak neomezuji.

Příklad 1

V otevřené baňce opatřené míchadlem a umístěné v ultrazvukovém generátoru (kmitočet 22 kHz) bylo smícháno 20 g maleinanhydridu a 85 ml vody. Za míchání a působení ultrazvuku byl maleinanhydrid zhydrolyzován během několika minut. K čirému roztoku byl přidán roztok 0,5 g thiomochoviny v 15 ml vody. Směs byla dále míchána při současném působení ultrazvuku. Teplota směsi se pohybovala v rozmezí 20 až 25 °C. Po několika minutách se z čirého roztoku vylučovaly bílé krystaly. Po 60 minutách působení ultrazvuku byly krystaly kyseliny fumarové odsáty a po promytí 3x 20 ml studené vody usušeny na vzduchu. Bylo získáno 22,05 g (93,1 %) kyseliny fumarové o teplotě tání 288 až 291 °C (stanoveno v zatavené kapiláře) a čistotě 99,5 % (GLC).

Příklad 2

Provedení pokusu podle příkladu 1 (kmitočet 17 kHz).

V baňce bylo smícháno 20 g maleinanhydridu a 85 ml vody. K roztoku byl přidán roztok 0,7 g thiomochoviny v 15 ml vody. Po 40 minutách působení ultrazvuku při teplotě 27 až 35 °C byly krystaly po vychlazení odsáty, promyty studenou vodou a sušeny volně na

vzduchu. Bylo získáno 22,8 g (96,3 %) kyseliny fumarové o teplotě tání 286 až 288 °C a čistotě 99,4 % (GLC).

Příklad 3

Provedení pokusu podle příkladu 1.

V baňce bylo smícháno 20 g maleinanhydridu a 100 ml vody. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,2 g thiosemikarbazidu. Po 90 minutách působení ultrazvuku při teplotě 30 až 35 °C byly krystaly po vychlazení odsáty, promyty studenou vodou a sušeny volně na vzduchu. Bylo získáno 15,2 g (64,2 %) kyseliny fumarové o teplotě tání 281 až 282 °C a čistotě 99,1 % (GLC).

Příklad 4

Provedení pokusu podle příkladu 1.

V baňce bylo smícháno 20 g kyseliny maleinové a 80 ml vody. K roztoku byl přidán roztok 0,4 g thiomochoviny ve 20 ml vody. Po 60 minutách působení ultrazvuku při teplotě 25 až 30 °C byly krystaly po vychlazení odsáty, promyty studenou vodou a sušeny na vzduchu. Bylo získáno 19,1 g (95,5 %) kyseliny fumarové o teplotě tání 282 až 287 °C a čistotě 99,6 % (GLC).

Příklad 5

Provedení pokusu podle příkladu 1.

V baňce bylo smícháno 20 g maleinanhydridu a 85 ml vody. Ke směsi byl přidán roztok 0,5 g thiomochoviny v 15 ml vody a 2 ml kyseliny chlorovodíkové. Po 60 minutách působení ultrazvuku při teplotě 35 až 40 °C byly krystaly po vychlazení odsáty, promyty studenou vodou a sušeny volně na vzduchu. Bylo získáno 21,5 g (91,0 %) kyseliny fumarové o teplotě tání 282 až 285 °C a čistotě 98,5 % (GLC).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby kyseliny fumarové katalytickou stereoisomerací kyseliny maleinové, vyznačující se tím, že se na vodný roztok kyseliny maleinové, připravený z kyseliny maleinové a/nebo anhydridu kyseliny maleinové, působí ultrazvukem za přítomnosti katalyzátorů, a to thiomochoviny nebo thiomochoviny v přítomnosti minerální kyseliny nebo thiosemikarbazidu při teplotě od 10 do 50 °C.