



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

228927
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 57/15

(22) Přihlášeno 17 05 82
(21) (PV 3602-82)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 18 05 81
(21766 A/81) Itálie

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 08 86

(72)

Autor vynálezu

BENEDETTI FRANCESCO, LODI, POLACCO EZIO, MONZA, CELLI ANGELO,
MILÁN (Itálie)

(73)

Majitel patentu

CARBOCHIMICA ITALIANA S.p.A., MILÁN (Itálie)

(54) Způsob výroby kyseliny fumarové

1

Vynález se týká způsobu průmyslové výroby kyseliny fumarové.

V současné době nejčastěji používaný způsob výroby kyseliny fumarové zahrnuje izomerizaci kyseliny maleinové na kyselinu fumarovou za použití známých katalyzátorů, jako je například thiomocovina, merkaptan a podobné produkty, krystalizaci získané kyseliny, oddělení sraženiny, rozpuštění sraženiny v horké vodě, odbarvení roztoku za použití odbarvovacích činidel, jako je zejména aktivní uhlí, filtraci za horka, krystalizaci za chlazení, oddělení sražené kyseliny fumarové a následující vysušení.

Vzhledem k vysoké různorodosti surovin, pracovním podmínkám a aktivitám katalyzátorů, jsou ve výchozím roztoku přítomny nečistoty, jako například chinony, zvláště naftochinon, kyselina benzoová, kyseliny toluové, kyseliny citrkonové, ftalid, kyselina ftalová, jiné alifatické a aromatické kyseliny a aldehydy, kondenzované produkty a polymerní produkty a anorganické kyseliny a soli. Při známých postupech nelze z produktu úplně odstranit všechny shora uvedené nečistoty a tyto nečistoty v důsledku toho zůstávají přítomny v konečném produktu a znemožňují jeho další použití v chemii obecně a zvláště pak při výrobě farmaceutických produktů a potravin. V této souvis-

2

losti je třeba zdůraznit, že jestliže je kyselina fumarová čistá, může se jí použít k nahrazení tradiční kyseliny citrónové, kyseliny vinné a/nebo kyseliny askorbové, což připouští i zákonodárství několika zemí, které jsou ve věcech tohoto typu velice přísné. Je samozřejmě jasné, že přítomnost nečistot, jako například shora uvedených nečistot, v kyselině fumarové, která se získá jako konečný produkt, drasticky omezuje možnosti a pole jejího průmyslového použití.

Předmětem vynálezu je způsob výroby kyseliny fumarové s využitím izomerizace kyseliny maleinové, který spočívá v tom, že se promývací vody, obsahující kyselinu maleinovou, získané promýváním vodou odpadních plynů obsahujících maleinanhydrid a pocházejících z oxidace uhlovodíků, podrobí předběžnému tepelnému zpracování zahříváním na teplotu v rozmezí od 70 do 100 stupňů Celsia, s výhodou od 90 až 100 °C, pak se promývací vody přefiltrují při teplotě předběžného tepelného zpracování, získaný filtrát se izomerizuje zahřátím z 30 na 100 °C v průběhu 2 až 6 hodin, s výhodou v průběhu 4 hodin, přičemž průběh zahřívání odpovídá exponenciální závislosti teploty na čase, izomerizační směs se udržuje 2 až 6 hodin, s výhodou 4 hodiny, při 100

stupňů Celsia, načež se v průběhu 1 až 5 hodin, s výhodou v průběhu 3 hodin, ochladí na 50 °C za vzniku krystalů produktu, které se oddělí, rozpustí ve vodě nebo roztoku kyseliny fumarové, vzniklý roztok se odbarví, produkt se překrystaluje, načež se oddělené krystaly vysuší.

Jako promývacích vod obsahujících kyselinu maleinovou, které pocházejí obecně z jednotky pro oxidaci uhlovodíků, se může použít například promývacích vod získaných při oxidaci o-xyleny, naftalenu, jejich směsí, alkylnaftalenů, benzeny, látek analogických benzeny, butanu, butenu apod., nebo jejich směsí nebo ze směsných promývacích vod odpadních plynů pocházejících z jakýchkoliv jednotek pro oxidaci uhlovodíků.

Při způsobu podle vynálezu je možno získat produkt, který má vyšší čistotu a lepší fyzikální a chemické vlastnosti ve srovnání s produktem, který lze získat podle dosavadních způsobů techniky. Tento účinek je důsledkem především předběžného zpracování v kombinaci s následující izomerizací, obzvláště čistého produktu.

Způsob podle vynálezu je lépe srozumitelný z následujícího podrobného popisu, který uvádí neomezuující příklad vhodného provádění způsobu podle vynálezu pro získání kyseliny fumarové.

Na připojeném výkresu je na obr. 1 znázorněn blokový diagram příkladného provedení způsobu výroby kyseliny fumarové podle vynálezu. Tento způsob sestává z následujících operačních stupňů (vztahové značky se vztahují k obr. 1):

- 1 Předběžné tepelné zpracování
- 2 Filtrace
- 3 Izomerizace
- 4 Tlaková filtrace
- 5 Promývání na filtru
- 6 Rozpouštění a odbarvování
- 7 Tlaková filtrace
- 8 Krystalizace
- 9 Odstřeďování
- 10 Sušení
- 11 Balení
- 12 Přidávání thiomochoviny
- 13 Zavádění vodovodní vody
- 14 Meziskladování matečných louhů z druhé separace
- 15 Přidávání odbarvovacího uhlí
- 16 Přidávání křemelin
- 17 Odvádění zbytku na spalování
- 18 Odvádění matečných louhů z první separace do spalování
- 19 Odvádění odpadních vod a plynů
- 20 Odvádění pevného zbytku.

Na obr. 2 jsou znázorněny dva grafy závislosti teploty ve °C (osa Y) na čase v hodinách (osa X), a to jednak pro fázi vylučování a chlazení a jednak pro fázi předběžného zpracování podle vynálezu. Jed-

notlivé úseky grafů se vztahují k těmto operačním stupňům:

A Vylučování a chlazení

B Plnění

C Zahřívání

D Předběžné tepelné zpracování

E Chlazení

F Vyprazdňování

Symbol „V“ na obr. 2 znamená stejně tak jako na obr. 3 a 4 objem směsí.

Na obr. 3 jsou znázorněny dva grafy závislosti teploty ve °C (osa Y) na čase v hodinách (osa X), a to jednak pro fázi izomerizace a jednak pro fázi filtrace a promývání na filtru. Jednotlivé úseky grafů se vztahují k těmto operačním stupňům:

A Plnění

B Zahřívání

C Izomerizace

I Z O M E R I Z A C E

D Chlazení a krystalizace

E Vyprazdňování

F Plnění a filtrace

G Sušení stripováním vzduchem

F I L T R A C E

H Připouštění matečných

louhů z druhé separace

I Promývání

A P R O M Ý V Á -

J Vypouštění matečných

N Í N A

louhů

F I L T R U

K Sušení stripováním vzduchem

L Vyprazdňování

Na obr. 4 jsou znázorněny dva grafy závislosti teploty ve °C (osa Y) na čase v hodinách (osa X), a to jednak pro fázi rozpouštění a odbarvování a jednak pro fázi krystalizace a odstřeďování způsobu podle vynálezu. Jednotlivé úseky grafu se vztahují k těmto operačním stupňům:

A Plnění krystaly surové

kyseliny fumarové a ma- tečnými louhy

R O Z P O U Š T Ě -

B Zahřívání a rozpouštění

N Í A O D B A R -

C Přidávání odbarvovací-

V O V Á N Í

ho uhlí a pomocné filtrač-

ní přísady, odbarvování

D Filtrace v tlakovém filt-

K R Y S T A L I -

E Plnění

Z A C E A O D -

F Krystalizace

S T Ř E -

G Odstřeďování

Đ O V Á N Í

P ř í k l a d 1

Odpadní plyn z oxidace směsi o-xyleny a naftalenu (30 % o-xyleny a 70 % naftalenu) má po oddělení anhydridu kyseliny ftalové následující průměrné složení:

Ukázkové složení odpadního plynu

Látka	Obsah [g/m ³]
Ftalanhydrid	0,5
Maleinanhydrid	2,0
Kyselina sírová	0,27
1,4-naftochinon	0,1
Kyselina benzoová	0,05
Jiné vedlejší produkty	0,01
Celkem	2,93

Příklad 2

Ukázkové složení roztoku kyseliny maleinové

Látka	Obsah [% hmot.]
Kyselina maleinová	15
Naftochinon	0,65
Kyselina ftalová	1,5
Jiné organické kyseliny	0,42
Kyselina sírová	0,12

Způsob podle vynálezu se v podstatě skládá z těchto fází:

Fáze 1

Předběžné tepelné zpracování roztoku kyseliny maleinové (100 kg), získaného jakýmkoliv způsobem a jakkoliv nečistého, v tomto konkrétním případě zpracování roztoku takového typu, jako je roztok uvedený v příkladě 2, který obsahuje nečistoty uvedené v příkladě 2. Zpracování spočívá v zahřívání roztoku na teplotu vyšší než 90 °C. Časový průběh zahřívání je znázorněn na grafu uvedeném na obr. 2.

Tato operace se může provádět současně s koncentrováním roztoku kyseliny maleinové z 15 na 25 % hmotnostních, pakliže je takové koncentrování roztoku zapotřebí. Při předběžném zpracování dochází k transformaci části nečistot, čímž se zabrání, aby byly tyto nečistoty přítomny v konečném produktu. I v této fázi předběžného zpracování se může ke směsi přidat odbarvovací uhlí nebo jiná podobně působící látka.

Fáze 2

Filtrace za horka při teplotě nad 90 °C (při teplotě předběžného tepelného zpracování ve fázi 1) přes vhodný tlakový nebo vakuový, plochý nebo rotační kontinuální nebo diskontinuální filtr za případného promývání a případného sušení vzduchem.

Fáze 3

Kyselina maleinová obsažená v roztoku, který byl přefiltrován, se nyní může izomerizovat za použití thiomočoviny (0,34 kg), jako katalyzátoru. Vzniklá kyselina fumarová v průběhu chlazení vykřystalizuje. Ta-

to fáze, která je obsažena v blokovém schématu na obr. 1, se může provádět podle grafu znázorněného na obr. 3.

Celý postup izomerizace a krystalizace se provádí podle křivky závislosti teploty na čase uvedené na obr. 3, aby se dosáhlo co nejvyšší účinnosti a aby se produkt získal ve formě krystalů takové velikosti a takového tvaru, aby zadržoval co nejmenší množství nečistot. Dosažená účinnost je 92 procent, což odpovídá výtěžku 13,8 kg kyseliny fumarové. Výsledný produkt je vhodný pro další zpracování.

Je třeba poznamenat, že když se pracuje za odlišných podmínek, má výsledný produkt horší kvalitu a jeho výrobní cena je vyšší.

Rovněž je třeba zdůraznit, že uvedený graf je třeba chápat jako optimální diagram pro průmyslovou výrobu. Prodloužením doby izomerizace je možno dosáhnout ještě vyšší účinnosti, než je účinnost zde uvedená, ale pomalost reakce činí toto řešení nevhodným.

Fáze 4

Krystaly kyseliny fumarové se oddělí od matečných louhů filtrací za použití vhodného plochého nebo rotačního, kontinuálního nebo diskontinuálního filtru. Při této filtraci, která je doprovázena vhodným promýváním nasycenými roztoky kyseliny fumarové o teplotě 25 °C a sušením vzduchem nebo jinými způsoby sušení, se může používat zařízení, jako je rotační filtr pro filtraci za tlaku nebo ploché tlakové filtry s automatickým vyprazdňováním, které jsou vybaveny centrifugou buď košíčkovitého typu, nebo kontinuální centrifugou s promýváním panely.

I v této fázi je důležité dodržovat závislost teploty na čase uvedenou v grafu, zejména závislost ilustrovanou na pravé straně obr. 3, která se vztahuje k filtraci a suspenznímu promývání za použití tlakového filtru.

Jak je zřejmé z blokového schématu znázorněného na obr. 1, musí se matečné louhy, které vznikají při této operaci, likvidovat spalováním nebo biologickým čištěním za použití aktivovaného kalu.

Fáze 5

Surová kyselina fumarová ve formě krystalů se rozpustí ve vodě nebo v roztoku kyseliny fumarové, který je při teplotě 25 °C nasycen a který je tvořen matečnými louhy z druhé krystalizace (viz blokové schéma na obr. 1). Tato operace se optimalizuje vhodnou regulací teploty, která musí ležet v rozmezí od 95 do 98 °C/min, a je-li to zapotřebí regulací tlaku, aby se zvýšila teplota a v důsledku toho, aby se zvýšila rozpustnost kyseliny fumarové.

Fáze 6

Ke shora uvedeným způsobem získanému roztoku se přidá odbarvovací uhlí (0,2 kilogramu) a roztok se udržuje při teplotě 95 až 98 °C, když se pracuje při tlaku okolí. Jako odbarvovacího uhlí se může použít různých výrobků, které jsou na trhu běžně k dostání.

Směs se míchá a za tepla se přefiltruje přes tlakový filtr. Průběh této fáze je zachycen na levé straně obr. 4.

Fáze 7

Přefiltrovaný roztok se ochladí, přičemž kyselina fumarová vykristalizuje. Krystaly se oddělí v odstředivce. Odstředivka může být poloautomatického typu s horizontální osou a automatickým vyprazdňováním. Za použití takového typu odstředivky obsahuje výsledný produkt asi 5 až 7 % zbytkové vlhkosti.

Fáze 8

Na sušení se může použít horkovzdušné sušárny s fluidním ložem. Může se samozřejmě použít jakéhokoli zařízení, kterým se může odstranit vlhkost a stopová množství nečistot, které lze odstranit proudem vzduchu nebo páry, jako například kyseliny benzoové. Z výchozích 15 kg kyseliny maleinové se získá 13 kg čisté kyseliny fumarové, což odpovídá výtěžku 86,5 %.

Příklad 3

Kyselina fumarová získaná shora uvede-

ným průmyslovým postupem má následující vlastnosti:

Obsah kyseliny fumarové v produktu	99,7 %
Barva (3% roztok v ethanolu)	0 až 10 Hazen
Obsah vlhkosti	0,2 %
Obsah popela	0,01 %
Obsah železa	2 ppm

Příklad 4

Pro úplnost jsou dále uvedeny orientační hodnoty účinnosti jednotlivých fází postupu:

Účinnost izomerizace

92 %, vztaženo na kyselinu maleinovou, obsaženou ve výchozím roztoku

Účinnost čištění

94 %, vztaženo na surovou kyselinu fumarovou

Celková účinnost

86,5 %, vztaženo na kyselinu maleinovou

Jednotlivé fáze průmyslového postupu podle vynálezu uvedené pro ilustraci ve shora popsaných příkladech provedení nepředstavují pro předmět vynálezu žádné omezení. Je samozřejmé, že jednotlivé parametry způsobu, jako je čas, množství různých látek, teploty a katalyzátory, lze měnit v rozsahu zkušeností odborníka, aniž by to představovalo únik z nárokované ochrany.

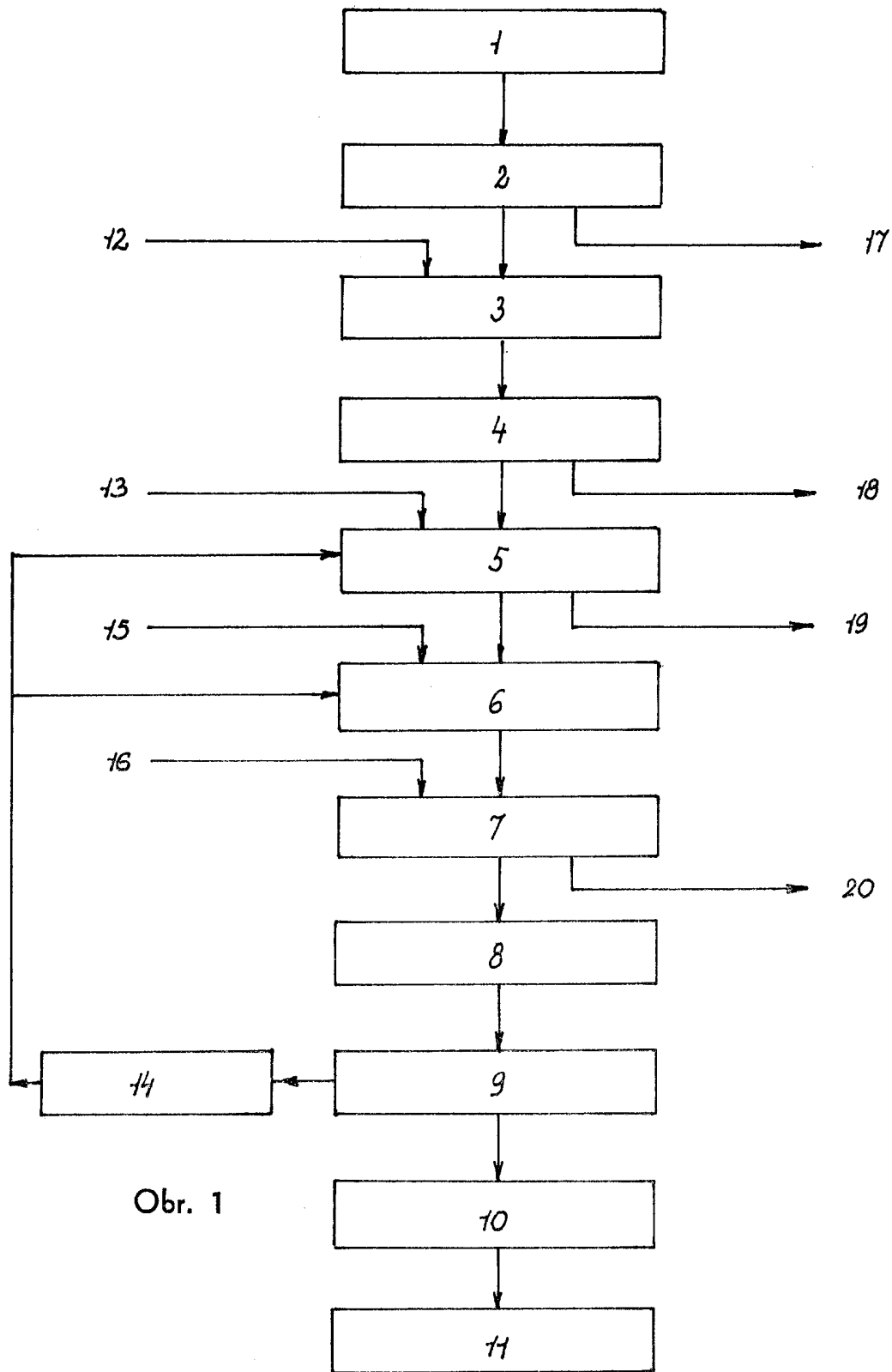
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

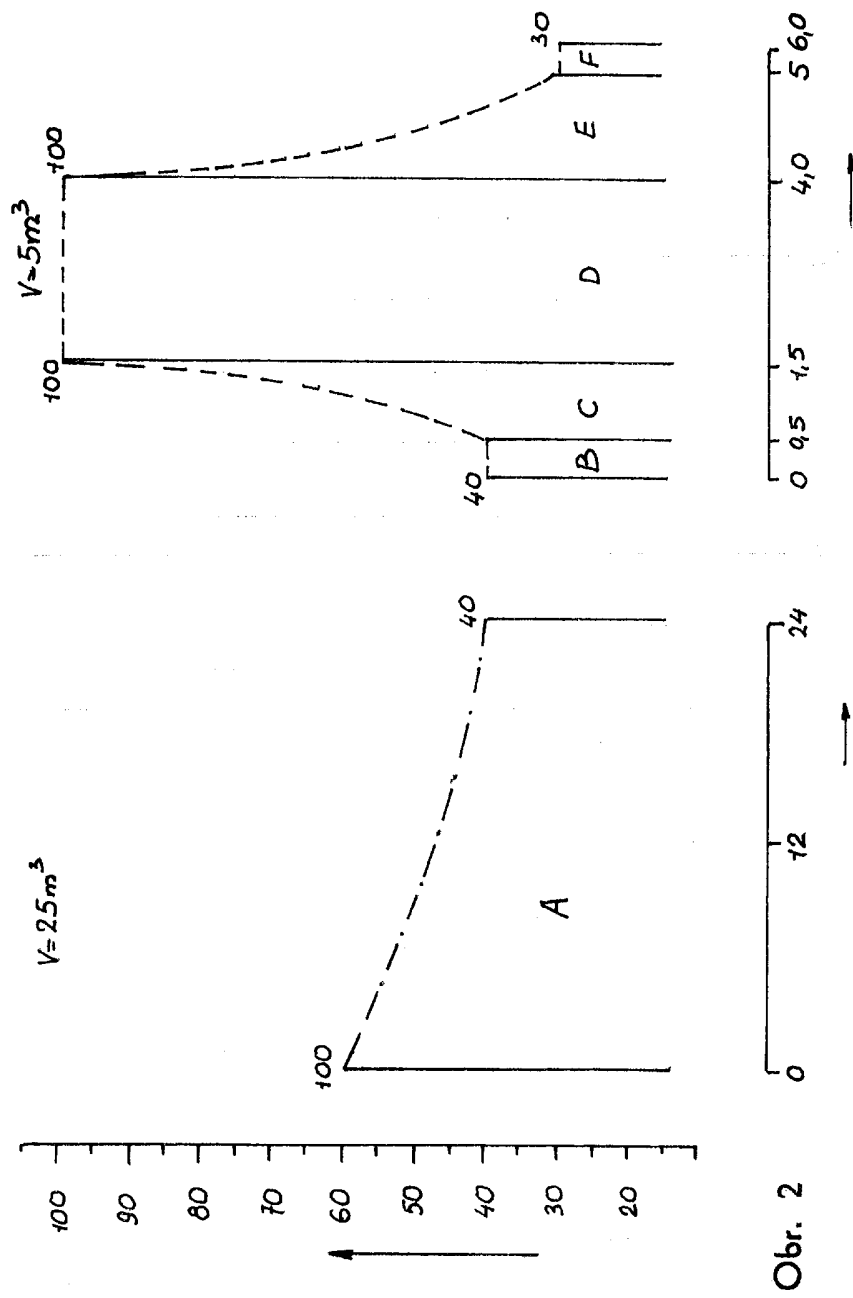
1. Způsob výroby kyseliny fumarové s využitím izomerizace kyseliny maleinové, vyznačující se tím, že se promývací vody obsahující kyselinu maleinovou, získané promýváním vodou odpadních plynů obsahujících maleinanhydrid a pocházejících z oxidace uhlovodíků, podrobí předběžnému tepelnému zpracování zahříváním na teplotu v rozmezí od 70 do 100 °C, s výhodou od 90 do 100 °C, pak se promývací vody přefiltrují při teplotě předběžného tepelného zpracování, získaný filtrát se izomerizuje zahřátím z 30 na 100 °C v průběhu 2 až 6 hodin, s výhodou v průběhu 4 hodin, přičemž průběh zahřívání odpovídá exponenciální závislosti teploty na čase, izomerizační směs se udržuje 2 až 6 hodin, s výhodou 4 hodiny při 100

stupňů Celsia, načež se v průběhu 1 až 5 hodin, s výhodou v průběhu 3 hodin ochladí na 50 °C za vzniku krystalů produktu, které se oddělí, rozpustí ve vodě nebo roztoku kyseliny fumarové, vzniklý roztok se odbarví, produkt se překrystaluje, načež se oddělené krystaly vysuší.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se spojí fáze izomerizace s fází předběžného tepelného zpracování roztoku kyseliny maleinové.

3. Způsob podle bodů 1 až 2, vyznačující se tím, že se fáze předběžného tepelného zpracování kombinuje s fází koncentrování roztoku kyseliny maleinové, přičemž obě fáze se provádějí současně.





Obr. 2

