



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 04.VII.1961 (P 96 891)

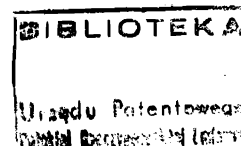
Pierwszeństwo: 05.VII.1960 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Opublikowano: 15.X.1965

Kl. ~~12~~ 11

MKP C 07 c 57/14

UKD



Twórca wynalazku: Robert S. Barker

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

Sposób wytwarzania kwasu fumarowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu katalitycznego przeprowadzania kwasu maleinowego w kwas fumarowy, przy czym katalizatorem jest związek dostarczający brom, w którym brom ma wartość składową mniejszą od 5 wraz z czynnikiem utleniającym takim jak na przykład nadtlenek wodoru.

Kwas fumarowy jest wartościowym produktem. Można go otrzymywać przez izomeryzację kwasu maleinowego, w podwyższonych temperaturach lub w obecności katalizatorów. Nawet w przypadku stosowania stosunkowo czystego wodnego roztworu kwasu maleinowego, znanymi metodami otrzymuje się kwas fumarowy o niskiej jakości, przy małych szybkościach konwersji i niskich wydajnościach. Wynalazek eliminuje te niedogodności przez dostarczenie sposobu otrzymywania kwasu fumarowego o wysokiej jakości, w ekonomiczny i szybki sposób z wodnych roztworów kwasu maleinowego.

W tym celu 10—70%-wy wagowo wodny roztwór kwasu maleinowego traktuje się rozpuszczalnym związkiem dostarczającym brom (o wartościowości mniejszej od 5) i czynnikiem utleniającym. Zawartość bromu w dodawanym produkcie wynosi co najmniej 0,001% (obliczonego jako NH_4Br), w stosunku do ciężaru kwasu maleinowego. Czynnikiem utleniającym o mocy utleniającej co najmniej około 1,23 wolt dodaje się w ilości 0,003 — 10% molarowych w stosunku do kwasu maleinowego (przy czym czynnikiem utleniającym stosuje się w przeliczeniu na nadsiarczany amonowy). Traktowanie pro-

2

wadzi się w temperaturze 50—100 °C. Na ogół koniec reakcji następuje przed upływem 1 godziny.

Mieszaninę reakcyjną oziębia się i odzyskuje utworzony krystaliczny kwas fumarowy w znany sposób.

Nieorganiczny związek bromu można stosować w ilości do 2,0% bromu w stosunku do ciężaru kwasu maleinowego.

Jako nieorganiczny związek bromu można stosować bromki amonowy w ilości 0,28—1,0% w stosunku do ilości kwasu maleinowego, bromek kadmowo-amonowy oraz brom.

W przypadku stosowania organicznego związku, zawierającego brom w ilości do 2,0% jako taki związek wprowadza się n — bromosukcynimid w ilości 0,28—2%.

Jako związek typu nadtlenu stosuje się nadtlenek wodoru, nadsiarczany amonowy, nadkwas, taki jak kwas nadoctowy, wodoronadtlenek kumenu, nadtlenek benzoilu oraz nadboran sodowy.

Stosowany jako produkt wyjściowy kwas maleinowy otrzymuje się z ciemno brązowego surowego wodnego roztworu kwasu maleinowego przez wstępne traktowanie tlenowym związkiem chloru.

W celu wyjaśnienia wynalazku, podane są następujące przykłady typowych sposobów postępowania, w których części i procenty są częściami i procentami wagowymi, o ile nie jest zaznaczone inaczej. Przykłady te nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład I. Mieszaninę reakcyjną sporządza się z 20 ml (części objętościowej) 40%-owego wodnego kwasu maleinowego, przez rozpuszczenie 40 g (części) kwasu maleinowego w 60 g (częściach) wody, uprzednią ogrzanej do wrzenia w celu usunięcia rozpuszczonego tlenu i innych gazów i miesza z 0,2 g (częściami) bromku kadmowo-amonowego, po czym ogrzewa do temperatury 95 °C, w której to temperaturze dodaje się 0,2 g (części) nadsiarczuanu amonowego. Mieszanina reakcyjna zaczyna wrzeć i wytrąca się biały (zabarwienie mniejsze od 10 według A P H A) kwas fumarowy w ciągu mniej niż 1 minuty z wydajnością około 91%. Konwersja zasadniczo ilościowo zachodzi w czasie do 10 minut, po czym mieszaninę oziębia się do temperatury pokojowej i odsacza wytrącony kwas fumarowy.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I stosując bromek amonowy zamiast bromku kadmowo-amonowego (ta sama ilość bromu). Otrzymuje się podobny osad kwasu fumarowego z podobną wydajnością. Reakcja chociaż wolniejsza jest zakończona w czasie krótszym od 40 minut.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I, stosując 60 mg bromku kadmowo-amonowego i 1 ml 3%-owego wodnego nadtlenu wodoru. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 90 °C. Otrzymuje się podobny osad kwasu fumarowego z podobną wydajnością, chociaż reakcja zachodzi wolniej.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie III, stosując 120 mg bromku kadmowo-amonowego. Otrzymuje się podobne wyniki. Reakcja zachodzi nieco szybciej niż w przykładzie III.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie III, stosując 180 mg bromku kadmowo-amonowego. Otrzymuje się podobne wyniki. Reakcja jest nieco szybsza niż w przykładzie IV.

Przykład VI. Postępuje się jak w przykładzie III, stosując 60 mg bromku amonowego. Otrzymuje się podobne wyniki jednakże reakcja zachodzi znacznie wolniej.

Przykład VII. Postępuje się jak w przykładzie III, stosując 120 mg bromku amonowego. Otrzymuje się podobne wyniki, jednakże reakcja jest wolniejsza.

Przykład VIII. Postępuje się jak w przykładzie III, stosując 180 mg bromku amonowego. Otrzymuje się podobne wyniki, jednakże reakcja jest wolniejsza.

Przykład IX. Postępuje się jak w przykładzie I, stosując temperaturę reakcji 69 °C. Otrzymuje się podobne wyniki, jednakże reakcja zachodzi nieco wolniej.

Przykład X. Stosuje się 175,4 g surowego roztworu 35,2% kwasu maleinowego (zabarwienie 1 według Gardner'a) i 2,70% $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ i 0,75% NH_4Br (w stosunku do kwasu maleinowego). Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 80 °C. Po upływie 1 minuty zaczyna wytrącać się kwas fumarowy. Po 11 minutach masę reakcyjną oziębia się do temperatury 24 °C i saczy. Otrzymuje się 56,9 g bardzo czystego, białego (zabarwienie 10 według A.P.H.A.) kwasu fumarowego, co odpowiada 92% konwersji na kwas fumarowy.

W przytoczonych przykładach otrzymuje się biały kwas fumarowy (zabarwienie nie przekracza 10 według A.P.H.A.).

Znaczne szybkości reakcji izomeryzacji umożliwiają wysoką przepustowość w urządzeniu o różnych wymiarach, przy minimalnym, o ile wogóle występuje, tworzeniu produktu ubocznego. Katalityczne współdziałanie wynikające z zastosowania połączonych katalizatorów jest rzeczywiście bardzo znaczne w porównaniu z działaniem katalizatorów lub ich składników stosowanych pojedynczo. W dodatku produkty te są tanie i łatwo dostępne. Kwasy mineralne, takie jak kwas azotowy, nie wykazują współdziałania z związkami bromu. Z tych względów kwas siarkowy i inne związki zawierające siarkę nie są wskazane.

Również podobne wyniki otrzymuje się z innymi czynnikami utleniającymi typu nadtlenu, takimi jak kwasy (kwas nadoctowy, kwas nadbenzoesowy itd.), wodoronadtlenki (wodoronadtlenek kumenu, wodoronadtlenek III-rzęd. butylu itd.) i nadtlenek benzouilu, nadtlenek lauroilu, nadtlenek III-rzęd. butylu itd.

Jeżeli roztwory kwasu maleinowego są zabarwione, można je odbarwiać przez traktowanie związkiem tlenowym chloru przed izomeryzacją np. chloranem sodowym lub podchlorynem (0,25% w stosunku do kwasu maleinowego). Można również zabarwione roztwory odbarwiać przez wdmuchiwanie powietrza w podwyższonych temperaturach stosując lub bez stosowania chloranu, podchlorynu lub innych utleniających czynników. Jeżeli kwas fumarowy jest zabarwiony można go rozpuścić, odbarwić i wytrącić w znany sposób.

Zawartość bromu w związku zawierającym brom w stosunku do ciężaru kwasu maleinowego może wynosić (w przeliczeniu na bromek amonowy) 0,001 — 10% korzystnie 0,01 — 5, najkorzystniej 0,1 — 3,0%. Przy niższych stężeniach bromu wskazane jest stosowanie w procesie stosunkowo wyższych temperatur. Stosowanie wyższych ilości związku zawierającego brom nie jest korzystne, gdyż powoduje zabarwienie końcowego produktu i zwiększa koszt produkcji.

Czynnikiem utleniającym jest korzystnie związek typu nadtlenu, taki jak nadtlenek wodoru lub nadsiarczuan lub równoważny produkt. Można jednak stosować również inne związki takie jak na przykład chloran. Ilość czynnika utleniającego w stosunku do ciężaru maleinowego może wynosić 0,003 — 10%, (to znaczy w stosunku molowym utleniacza w przeliczeniu na nadsiarczuan amonowy), korzystnie 0,1 — 5, a najkorzystniej 0,5 — 2,5%.

Ilości związku dostarczającego brom i czynnika utleniającego dobiera się w powyższym zakresie tak, żeby osiągnąć pożądany wynik katalityczny reakcji.

Wskazówek dotyczących stosunkowej mocy czynników utleniających dostarcza „Handbook of Chemistry” N. A. Langr 9 wyd. Handbook Publishers Inc., Sandusky, Ohio (1956) str. 1212—1218, zwłaszcza str. 1217—1218, podając moc (wolt) — 2,05 dla nadsiarczuanu i 1,77 dla nadtlenu wodoru. Dla chloranu podano moc w wysokości 1,23 wolt.

Stosuje się temperaturę reakcji w granicach od

50 °C do temperatury wrzenia roztworu, pod ciśnieniem atmosferycznym lub wyższe temperatury o ile stosowane jest podwyższone ciśnienie. Na ogół praktycznie górną granicę stanowi temperatura 110 °C. najkorzystniejszy zakres wynosi jednak 70—100 °C. Czas reakcji wynosi od 1 minuty do 1/2 godziny nawet w niższych temperaturach. Jakkolwiek najkorzystniejsze są 40%-owe roztwory kwasu maleinowego można stosować roztwory o innych stężeniach np. 10—70%. Nawet roztwory o niższych stężeniach kwasu maleinowego mogą być stosowane lecz nie są one pożądane ze względów ekonomicznych.

Z punktu widzenia powyższych wyjaśnień wszystkie zmiany i modyfikacje oczywiste dla fachowca, są objęte wynalazkiem, naturalnie o ile nie wychodzą poza zakres zastrzeżeń patentowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasu fumarowego, **znamienny tym**, że 10—70%-wy wodny roztwór kwasu maleinowego traktuje się rozpuszczalnym związkiem dostarczającym brom, o wartościowości bromu mniejszej od 5 i czynnikiem utleniającym, przy czym zawartość bromu w dodawanym produkcie odpowiada co najmniej 0,001% bromu (w przeliczeniu na NH_4Br) w stosunku do ciężaru kwasu maleinowego a czynnik utleniający ma moc utleniającą co najmniej około 1,23 wolt i stosuje się go w ilości odpowiadającej 0,003 — 10% w stosunku do ciężaru kwasu maleinowego w temperaturze 70—100 °C, po czym mieszaninę po reakcji oziębia się i wytrącony krystaliczny kwas fumarowy odzyskuje w znany sposób.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności nieorganicznego związku bromowego w ilości takiej, żeby zawartość w nim bromu wynosiła 2% w stosunku do ilości kwasu maleinowego w roztworze.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że

proces prowadzi się w obecności 0,28 — 1% bromku amonowego.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności bromku kadmowo-amonowego.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności bromu.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności związku organicznego zawierającego brom, w ilości takiej, żeby ilość bromu wynosiła do 2% bromu w stosunku do ilości kwasu maleinowego, znajdującego się w roztworze.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności 0,28 — 2% n — bromosukcynimidu.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności związku typu nadtlenu jako czynnika utleniającego.
9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako związek typu nadtlenu stosuje się nadtlenek wodoru.
10. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako związek typu nadtlenu stosuje się nadsiarczan amonowy.
11. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako związek typu nadtlenu stosuje się nadkwas.
12. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako związek typu nadtlenu stosuje się kwas nadoctowy.
13. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako związek typu nadtlenu stosuje się wodoronadtlenek.
14. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako związek typu nadtlenu stosuje się wodoronadtlenek kumenu.
15. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako związek typu nadtlenu stosuje się nadtlenek benzoiu.
16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności nadboranu sodowego.

Dokonano jednej poprawki

