MD 2147 F1 2003.04.30

REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2147** (13) **F1**
(51) **Int. Cl.**[7]**:** C 07 C 59/42

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2002 0097
(22) Data depozit: 2002.03.15

(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
2003.04.30, BOPI nr. 4/2003

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(72) Inventatori: DUCA Gheorghe, MD; GONȚA Maria, MD; TARAN Nicolae, MD; MEREUȚĂ Aliona, MD; IAMBARȚEV Viorica, MD

(73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

(54) Procedeu de obținere a dihidroxifumaratului acid de sodiu

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la un procedeu de obținere a dihidroxifumaratului acid de sodiu, utilizat ca antioxidant în stabilizarea materiei prime vinicole.

Procedeul include oxidarea acidului tartric cu peroxid de hidrogen în prezența catalizatorului - sării Mohr şi hidrochinonei, în calitate de reducător, totodată concentrația peroxidului de hidrogen este

2

de 40%, cu adăugarea ulterioară a soluției apoase de clorură de sodiu la rece, în următorul raport, g:

acid tartric	150
peroxid de hidrogen (anhidru)	34,0…42,5
sarea Mohr	4,2…10,5
hidrochinonă	0,075…0,375
clorură de sodiu	90…281.

Revendicări: 1

MD 2147 B1 2003.04.30

Descriere:

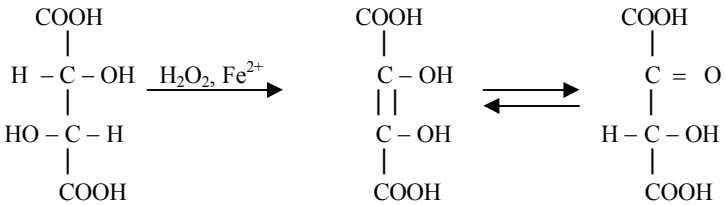
Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a dihidroxifumaratului acid de sodiu, utilizat ca antioxidant în stabilizarea materiei prime vinicole.

Potenţialul de oxido-reducere are o mare importanţă pentru calitatea vinului, ce este determinată de proprietăţile organoleptice ale produselor vinicole.

Este cunoscut procedeul de sinteză a dihidroxifumaratului acid de sodiu din acid tartric [1], care constă în oxidarea acidului tartric cu peroxid de hidrogen (5%) în prezenţa catalizatorului – sării Mohr şi a reducătorului – sării dihidroxifumaratului acid de sodiu la temperatura de -5…-3°C, adăugarea soluţiei apoase reci de NaCl cu o viteză anumită, astfel ca temperatura de reacţie a amestecului să fie menţinută la 0°C, menţinerea amestecului obţinut timp de 24 ore în frigider, separarea, spălarea şi uscarea sedimentului format (produsului finit).

Dezavantajele procedeului dat de obţinere a DFH_3Na constau în folosirea iraţională a substanţelor iniţiale, în special a acidului tartric, şi randamentul mic al reacţiei de sinteză – 17,1%.

Cel mai apropiat după esenţa tehnică şi rezultatul obţinut este procedeul de obţinere a dihidroxifumaratului acid de sodiu după reacţia Fenton, care constă în oxidarea acidului tartric cu peroxid de hidrogen, la temperatura de -5…-3°C în prezenţa catalizatorului - sării Mohr şi a reducătorului - hidrochinonă, adăugarea soluţiei apoase reci de NaCl cu o viteză anumită, astfel ca temperatura de reacţie a amestecului să fie menţinută la 0°C, menţinerea amestecului obţinut timp de 24 ore în frigider, separarea, spălarea şi uscarea sedimentului format [2]. Oxidarea acidului tartric se efectuează cu peroxid de hidrogen cu concentraţia de 30%. În calitate de catalizator s-a introdus sarea Mohr şi ca reducător s-a folosit hidrochinona.



În soluţii apoase se instaurează un echilibru tautomeric între forma enolică şi forma cetonică. În consecinţa studiului s-a constatat că în stare solidă acest acid se află sub forma cetonică şi reprezintă acidul oxaliglicolic (AOLC). În soluţie la pH – uri joase există forma cetonică, iar cu creşterea pH-ului echilibrul se deplasează spre forma enolică (la pH 4 există 80% AOLC şi 20% acid dixidroxifumaric (DFH_4)). Pentru separarea acidului dihidroxifumaric din mediul reactant se utilizează clorura de sodiu. Randamentul reacţiei după procedeul dat este de 8,8% [2].

Problema pe care o rezolvă prezenta invenţie constă în elaborarea unui procedeu de obţinere a dihidroxifumaratului acid de sodiu care ar asigura un randament mai mare al reacţiei de sinteză şi ar micşora cantităţile produselor de reacţie.

Esenţa invenţiei constă în aceea că procedeul include oxidarea acidului tartric cu peroxid de hidrogen în prezenţa catalizatorului – sării Mohr şi a reducătorului hidrochinonă, adăugarea soluţiei apoase de clorură de sodiu la rece, apoi menţinerea amestecului obţinut timp de 24 ore la temperatură sub 0°C, separarea, spălarea şi uscarea sedimentului format, totodată concentraţia peroxidului de hidrogen este de 40%, în următorul raport al reagenţilor iniţiali, g:

acid tartric	150
peroxid de hidrogen (anhidru)	34,0…42,5
sarea Mohr	4,2…10,5
hidrochinonă	0,075…0,375
clorură de sodiu	90…281.

Rezultatul invenţiei constă în sporirea randamentului de obţinere a DFH_3Na până la 36,7%.

Rezultatul este condiţionat în special de creşterea raportului molar iniţial între reactanţii primei etape a reacţiei – etapa de oxidare a acidului tartric cu H_2O_2 (40%) în prezenţa catalizatorului (sării de Fe^{2+}) şi a reducătorului – ionilor Fe^{3+} (hidrochinona).

Mecanismul acestei reacţii este complex şi include mai multe etape elementare:

a) formarea radicalilor $OH^{\cdot}$, concomitent cu aceasta şi oxidarea Fe^{2+} în Fe^{3+} :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\cdot}$$

Concentraţia ionilor Fe^{3+} în mediul de reacţie depinde de concentraţia oxidantului (H_2O_2), 2/3 din ionii Fe^{2+} se transformă în ioni Fe^{3+}.

Pentru a regenera ionii Fe^{2+} se adaugă hidrochinona, care posedă proprietăţi reducătoare cu Fe^{3+}.

b) Radicalul $OH^{\cdot}$ format participă la oxidarea acidului tartric, obţinându-se un substrat radicalic (R_a):

$$OH^{\cdot} + HOOC - CHOH - CHOH - COOH \rightarrow \underset{R_a}{HOOC - CHOH - C^{\cdot}OH - COOH} + H_2O$$

c) Substratul radicalic interacţionează în continuare cu O_2 (condiţii aerobe), formând radicalul peroxidic ($RO_2^{\cdot}$), Gh. Duca, Iu. Scurlatov, A. Sîcev, Redox catalizsis and ecological chemistry, Chişinău, CE USM, 2002:

$$HOOC - CHOH - C^{\cdot}\ OH - COOH + O_2 \rightarrow HOOC - CHOH - COO^{\cdot}\ OH - COOH$$
$$RO_2^{\cdot}$$

d) Radicalii peroxidici sunt foarte instabili şi uşor se descompun formând acidul dihidroxifumaric DFH_4 şi radicalul HO_2:

$$HOOC - CHOH - COO^{\cdot}\ OH - COOH \rightarrow HOOC - COH = COH - COOH + HO_2^{\cdot}$$

La fel, rezultatul a fost determinat şi de raportul molar între reactanţi la etapa a doua – interacţiunea acidului dihidroxifumaric cu NaCl. S-a constatat că acest raport la fel influenţează randamentul reacţiei:

$$C_4H_3O_6Na + NaCl \rightarrow C_4H_3O_6Na\downarrow + HCl$$

Sarea formată este puţin solubilă, de aceea echilibrul este deplasat în partea formării dihidroxifumaratului acid de sodiu.

Pentru a stabili posibilitatea obţinerii dihidroxifumaratului acid de sodiu cu un randament mai înalt au fost stabilite domeniile de variaţie ale parametrilor de bază ce duc la creşterea randamentului produsului finit şi a fost aplicat programul central compoziţional – ortogonal II (PCCO) de modelare şi optimizare a procedeului de obţinere a DFH_3Na.

Exemplu

150 g acid tartric se dizolvă în 100 ml H_2O, se adaugă 4,2 g sare Mohr, 0,15 g hidrochinonă, se răceşte până la - 10°C şi atent se adaugă 34 ml H_2O_2 de 40%, cu viteză mică, astfel ca temperatura amestecului reactant să fie între -5°C şi -3°C. După adăugarea peroxidului de hidrogen amestecul se agită încă 30 min la această temperatură. Apoi se adaugă soluţie de NaCl rece (90 g în 300 ml H_2O) cu o astfel de viteză ca temperatura mediului reactant să nu fie mai mare de 0°C. Apoi amestecul reactant se ţine în frigider timp de 24 ore şi sedimentul format se filtrează, se spală cu cantităţi mici de apă distilată rece. Sedimentul obţinut se usucă la aer liber.

În continuare s-au variat concentraţiile reactanţilor şi pentru fiecare caz s-a calculat randamentul reacţiei. Exemplele de realizare a invenţiei şi randamentul de dihidroxifumarat acid de sodiu obţinut sunt date în tabelul 1.

Tabelul 1

Nr.	Cantitatea de moli de H_2O_2 adăugată, mol	Cantitatea de NaCl adăugată, g	Cantitatea de sare Mohr adăugată, g	Cantitatea de hidrochinonă adăugată, g	Randamentul, %
1	1,0	225	10,50	0,375	26,2
2	0,4	90	10,50	0,375	0,8
3	1,0	90	4,20	0,375	15,2
4	0,4	225	4,20	0,375	9,7
5	1,0	90	10,50	0,150	17,26
6	0,4	225	10,50	0,150	10,6
7	1,0	225	4,20	0,150	32,2
8	0,4	90	4,20	0,150	12,4
9	1,0	90	10,50	0,375	0,5
10	0,4	225	10,50	0,375	1,0
11	1,0	225	4,20	0,375	22,2
12	0,4	90	4,20	0,375	7,0
13	1,0	225	10,50	0,150	28,0
14	0,4	90	10,50	0,150	9,2
15	1,0	90	4,20	0,150	27,2
16	0,4	225	4,20	0,150	10,2
17	0,7	157,5	7,35	0,263	15,7
18	1,4	157,5	7,35	0,263	0,0
19	0,2	157,5	7,35	0,263	6,0
20	0,7	315	7,35	0,263	15,0
21	0,7	45,0	7,35	0,263	5,8
22	0,7	157,5	14,70	0,263	14,0
23	0,7	157,5	2,1,0	0,263	9,3
24	0,7	157,5	7,35	0,525	0,0
25	0,7	157,5	7,35	0,075	13,4

Ca rezultat al studiilor experimentale s-a obţinut creşterea randamentului reacţiei de sinteză a dihidroxifumaratului acid de sodiu de la 17,1% până la 32,24%, condiţiile de parcurgere a reacţiei sunt date în exemplul 7 din tabelul 1.

Conform metodei de optimizare se analizează următorii factori:

Z_1 – cantitatea de moli de H_2O_2 adăugată (0,4…1 mol)

Z_2 – cantitatea de NaCl adăugată (90…225 g)

Z_3 – cantitatea de sare Mohr adăugată (4,2 …10,5 g)

Z_4 – cantitatea de hidrochinonă adăugată (0,15…0,375 g)

S-au stabilit nivelele de bază şi intervalele de variaţie care sunt date în tabelul 2.

Tabelul 2

Nivelele de bază şi intervalele de variaţie a reactanţilor

	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4
Z_j^0	0,7	157,5	7,35	0,2625
Δz_j	0,3	67,5	3,15	0,1125

Corespondenţa dintre factorii exprimaţi în unităţi naturale şi unităţi codificate este dată în tabelul 3:

Tabelul 3

Factorul	Cantitatea de moli de peroxid de hidrogen (H_2O_2) adăugată		Cantitatea de clorură de sodiu (NaCl) adăugată		Cantitatea de sare Mohr ($FeSO_4 \bullet 5H_2O$) adăugată		Cantitatea de hidrochinonă ($C_6H_4(OH)_2$) adăugată	
	Unităţi naturale, mol	Valori codificate	Unităţi naturale, g	Valori codificate	Unităţi naturale, g	Valori codificate	Unităţi naturale, g	Valori codificate
Nivel de bază	Z_0=0,7	0	Z_0=157,5	0	Z_0=7,35	0	Z_0=0,2625	0
Interval de variaţie	Δz=0,3	-	Δz=67,5	-	Δz=3,15	-	Δz=0,1125	-
Nivel superior	1,0	1	225	1	10,50	1	0,375	1
Nivel inferior	0,4	- 1	90	- 1	4,20	- 1	0,150	- 1
Valoare oarecare	1,2	1,3	80	- 1,1	5,20	- 0,6	0,420	1,3

Conform programării central compoziţionale – ortogonală II (PCCO) în baza datelor experimentale obţinute (Exemplele 1-25) a fost calculat randamentul teoretic de obţinere a dihidroxifumaratului acid de sodiu care este de 41% şi corespunde următorilor parametri: 1,3 moli H_2O_2, 292,5 g NaCl, 4,2 g sare Mohr, 0,0375 g hidrochinonă.

Acest rezultat teoretic a fost verificat practic. Randamentul practic obţinut pentru sinteza DFH_2Na este de 36,7% şi corespunde următorilor parametri: 1,25 moli H_2O_2, 281 g NaCl, 4,2 g sare Mohr, 0,0375 g hidrochinonă.

Experimental, în condiţii de laborator, nu a fost posibilă adăugarea a 1,3 moli de peroxid de hidrogen, deoarece la adăugarea a 1,25 moli de peroxid de hidrogen reacţia se sfârşea, adică temperatura amestecului nu mai varia. Excesul de oxidant duce la obţinerea produsului finit nepur (tehnic). Respectiv, a fost micşorată şi cantitatea soluţiei de NaCl.

(57) Revendicare:

Procedeu de obţinere a dihidroxifumaratului acid de sodiu, care include oxidarea acidului tartric cu peroxid de hidrogen, în prezenţa catalizatorului, sării Mohr şi a reducătorului hidrochinonă, adăugarea soluţiei apoase de clorură de sodiu la rece, apoi menţinerea amestecului obţinut timp de 24 ore la temperatura sub 0°C, separarea, spălarea şi uscarea sedimentului format, **caracterizat prin aceea că** concentraţia peroxidului de hidrogen este de 40%, în următorul raport al reagenţilor iniţiali, g:

acid tartric	150
peroxid de hidrogen (anhidru)	34,0…42,5
sarea Mohr	4,2…10,5
hidrochinonă	0,075…0,375
clorură de sodiu	90…281.

(56) Referinţe bibliografice:

1. SU 1391032 A1, 1986.03.04
2. Тюренкова Г. Н., Липунова Г. Н. О получении дикетоянтарной кислоты, Журнал прикладной химии, том 41, nr.3, 1968, c. 664-665

Şef-adjunct
Direcţie Invenţii: JOVMIR Tudor

Examinator: EGOROVA Tamara

Redactor: CANŢER Svetlana