



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **170756**

(13) B

(51) Int Cl<sup>5</sup> B 01 D 11/04, C 07 C 51/48, 57/04

**Styret for det industrielle rettsvern**

---

(21) Søknadsnr	874744	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	13.11.87	(85) Videreføringdag	
(24) Løpedag	13.11.87	(30) Prioritet	14.11.86, FR, 8615840
(41) Alm. tilgj.	16.05.88		
(44) Utlegningsdato	24.08.92		

---

(71) Patentsøker	Société Chimique des Charbonnages SA, Place des Reflets, F-92080 Paris La Defense - Cédex 5, FR
(72) Oppfinner	Yves Samuel, St. Avoild, FR
(74) Fullmektig	Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, Oslo

---

(54) **Benevnelse**      **Frengangsmåte for separering av karboksylsyrer**

(56) **Anførte publikasjoner**      Ingen

(57) **Sammendrag**      Fremgangsmåte for separasjon av minst én syre utvalgt blant isosmørsyre og metakrylsyre ved ekstraksjon av en sur vandig løsning ved bruk av et organisk løsningsmiddelssystem omfattende toluen, etterfulgt av en destillasjon der løsningsmiddelssystemet gjenvinnes og anvendes på nytt i ekstraksjonen.

Løsningsmiddelssystemet er en blanding av toluen og minst én mett organisk ester svakt løselig i vann og med et kokepunkt mellom 98 og 130°C.

Anvendelse for rensing av metakrylsyre.

Det er velkjent å fremstille metakrylsyre ved katalytisk oksydasjon i gassfase av isobutylene, tert.-butanol eller metakrolein, eller også ved oksydativ dehydrogenering av smørsyre. Vanligvis absorberes reaksjonsgassen i vann, og blir en vandig løsning av metakrylsyre. Denne løsning inneholder vanligvis, uansett fremgangsmåte, små mengder forurensninger og/eller ko-produkter som det er ønskelig å fjerne for å oppnå en ren metakrylsyre. Den rensede metakrylsyren kan oppnås ved ekstraksjon med et passende organisk løsningsmiddel etterfulgt av destillasjon av den ekstraherte løsning. Det er åpenbart ønskelig at så mye som mulig av forurensningene og/eller ko-produktene blir i den vandige løsningen, når man setter igang ekstraksjonsprosessen med et organisk løsningsmiddel.

For å løse problemet som her er definert har man allerede foreslått forskjellige løsninger. F.eks. beskriver patent FR-A-2.418.216 en fremgangsmåte der man ekstraherer metakrylsyren ved hjelp av et blandet løsningsmiddel inneholdende 15-50 vekt% metakrylester i et organisk løsningsmiddel med kokepunkt høyere enn 120°C, ved destillasjon separerer man på den ene side metakrylesteren og størsteparten av det annet løsningsmiddel, på den annen side en løsning av metakrylsyren i resten av løsningsmidlet. Denne fremgangsmåte lider av den alvorlige ulempe at den ikke tillater resirkulering av løsningsmiddelblandingen, da metakrylesteren har tendens til å oligomerisere eller polymerisere ved lengre tids opphold. Patent FR-A-2.451.360 beskriver en fremgangsmåte hvor metakrylsyren ekstraheres ved hjelp av en blanding av et keton og et aromatisk løsningsmiddel, slik at forurensningene forsvinner med vannet. Destillasjonen av det rike løsningsmidlet gir metakrylsyre inneholdende eddiksyre, mens vannet og løsningsmidlet som kommer på toppen av kolonnen behandles for å gjenvinne løsningsmidlet. Fremgangsmåten for ekstraksjon som er foreslått i dette dokumentet har ulempen ved en utilstrekkelig selektivitet for metakrylsyren og en for god løselighet i vann.

Japansk patent nr. 1.037.851 beskriver en fremgangsmåte for ekstraksjon av metakrylsyre, som har høy selektivitet for metakrylsyre og liten løselighet i vann, og som består av:

- A) minst én eddiksyreester av en alifatisk alkohol med 2-4 karbonatomer, og med en høy separasjonskoeffisient for metakrylsyre og stor løselighet i vann, og
- B) minst ett hydrokarbon utvalgt i gruppen som omfatter heksan, heptan og benzen, idet nevnte hydrokarbon skal ha en midlere separasjonskoeffisient for metakrylsyre og en lav løselighet i vann,
- og slik at vektforholdet A/B holdes fortrinnsvis mellom 0,05 og 1,5.

Ennvidere, den ekstraksjonsmetode som er foreslått i dette dokument har den ulempen at det er nødvendig med et vektforhold på 4,9 mellom løsningsmiddelsystemet og metakrylsyren. Et slikt vektforhold er meget viktig og innebærer på den ene side store investeringer i ekstraksjonsapparatatur og på den annen side høyt energiforbruk.

Det problem som foreliggende oppfinnelse vil løse, består således i å foreslå en fremgangsmåte for ekstraktiv separasjon av metakrylsyre fra en vandig løsning av metakrylsyre inneholdende forurensninger, som kan gjennomføres på en effektiv måte, uten å nødvendiggjøre de viktige investeringene ved de hittil kjente fremgangsmåter, og som også reduserer energiforbruket. Dessuten har man funnet i den rekke av studier som har ledet til foreliggende oppfinnelse, at den foreslåtte fremgangsmåte også kan anvendes for ekstraktiv separasjon av isosmørsyre, enten alene eller i blanding med metakrylsyre.

Gjenstanden for foreliggende oppfinnelse er derfor en fremgangsmåte for separasjon av minst én syre utvalgt fra isosmørsyre og metakrylsyre ved ekstraksjon fra en sur vandig løsning, ved bruk av et organisk løsningsmiddelsystem som omfatter toluen etterfulgt av en destillasjon med gjenvinning av løsningsmiddelsystemet og ny bruk av dette til ekstraksjonen, og den er karakterisert ved at løsningsmiddelsystemet er en blanding av toluen og minst én mettet organisk ester, valgt blant isobutylacetat, n-butylacetat, etylpropionat, propylpropionat og etylisobutytrat, idet vektforholdet mellom toluen og den mettede organiske ester ligger mellom 0,5 og 2. Ved en

foretrukken utførelsesform av oppfinnelsen blir løsningsmiddel-systemet anvendt i et vektforhold mot syren på høyst 2,5. Videre kan ekstraksjonstrinnet i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen iverksettes ved en hvilken som helst temperatur mellom +10°C og +50°C og under hvilket som helst trykk mellom 1 og 8 bar.

De fleste ekstraksjonsmetoder (diskontinuerlige, kontinuerlige i motstrøm, kontinuerlige i etasjer) kan anvendes industrielt i den type av fremgangsmåter som her er beskrevet. Den kontinuerlige motstrømsmetoden kan betraktes som den mest fordelaktige, med syreløsningen innmatet i toppen av ekstraksjonskolonnen, mens løsningsmiddelsystemet mates inn i bunnen av nevnte kolonne.

Den rensede syre ved utløpet av ekstraksjonsperioden ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan lett oppnås ved vanlig destillasjon. Denne kan utføres under riktige betingelser for å unngå polymerisering av syren når det dreier seg om metakrylsyre. Slike betingelser kan oppfylles ved å operere under redusert trykk (d.v.s. lavere enn atmosfærisk trykk) og/eller under nærvær av minst én polymerisasjonsinhibitor.

Løsningsmiddelsystemet som anvendes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har flere fordeler:

- Det har en god ekstraksjonsevne samtidig som karboksylsyren er sterkt fortynnet i vann,
- det tillater å unngå en alt for høy konsentrasjon av vann i ekstrakten, som ville gi problemer i de siste trinnene av separasjonen, på grunn av azeotropdannelsen, ikke bare med det ene eller det andre av de organiske løsningsmidlene, men også med karboksylsyren (under destillasjonen av løsningsmidlet vil et høyt vanninnhold forårsake en medrivning av karboksylsyre i det resirkulerte løsningsmiddel, og dette vil redusere kvaliteten på ekstraksjonen),
- på grunn av kokepunktet til den mettede organiske ester kan eventuelt tilstedeværende eddiksyre i ekstrakten (særlig dersom metakrylsyre er fremstilt fra metakrolein eller fra isosmørsyre) fordelaktig resirkuleres i ekstraksjonen, slik

- at den rensede karboksylsyren blir fri for eddiksyre,
- på grunn av den mettede karakter til den organiske ester assosiert med toluen i løsningsmiddelsystemet er det utelukket at nevnte ester kan oligomerisere eller polymerisere seg i løpet av gjentatte resirkuleringer av løsningsmiddelsystemet.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen tillater å separere nesten hele mengden av karboksylsyre i den vandige løsning ved å bruke mer moderate volumer av løsningsmiddelsystemet, enn ved de metoder som er kjent ifølge foran refererte tidligere praksis, og følgelig krever det lavere energiforbruk og ekstraksjonsapparatatur av mindre dimensjoner, og derved også lavere investeringer. Sett under dette dobbelte aspekt gir fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse en netto økonomisk fordel i forhold til teknikkens stand.

De følgende eksempler er gitt for å illustrere den foreliggende oppfinnelse (alle prosentsetser er vektprosent).

#### Eksempel 1

En blanding bestående av 23,56 kg/h vann, 1,66 kg/h isosmørsyre og 4,29 kg/h metakrylsyre ekstraheres med 7,65 kg/h av et løsningsmiddelsystem som inneholder 47% isobutylacetat og 53% toluen. Ekstraksjonen foregår kontinuerlig i et apparat som inneholder 8 ekstraksjonstrinn, hvert trinn omfattende en blandeprosess og en separasjonsprosess. Temperaturen er på 21,5°C.

Raffinatet inneholder bare 0,01 kg/h isosmørsyre og 0,04 kg/h metakrylsyre, hvilket tilsvarer et ekstraksjonsutbytte på 99%. Ekstraktet inneholder bare 3,7% vann.

#### Eksempel 2 (sammenligning)

Fremgangsmåten under eks. 1 repeteres, bortsett fra at løsningsmidlet består av ren toluen. Ekstraksjonsutbyttet av syre blir bare på 90% (raffinatet inneholder 0,16 kg/h isosmørsyre og 0,44 kg/h metakrylsyre).

Eksempel 3 (sammenligning)

Fremgangsmåten i eks. 1 repeteres, bortsett fra at løsningsmidlet består av rent isobutylacetat. Ekstraksjonsutbyttet blir nu 98%. Vanninnholdet i ekstraktet blir da 6,5%.

Eksempel 4

Man repeterer fremgangsmåten for ekstraksjon under eks. 1, idet man skifter ut isobutylacetatet med etylisobutytrat. Det oppnådde resultat er identisk med det som er nevnt under eks. 1.

Eksempel 5 (sammenligning)

Man repeterer fremgangsmåten for ekstraksjon under eks. 3, men bytter ut isobutylacetatet med etylisobutytrat. Det oppnådde resultat er identisk med det som er nevnt under eks. 3.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for separasjon av minst én syre utvalgt fra isosmørsyre og metakrylsyre ved ekstraksjon fra en sur vandig løsning ved bruk av et organisk løsningsmiddel-system omfattende toluen, etterfulgt av en destillasjon hvor løsningsmiddel-systemet gjenvinnes og går tilbake i ekstraksjonen, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte løsningsmiddelsystem er en blanding av toluen og minst én mettet organisk ester utvalgt blant isobutylacetat, n-butylacetat, etylpropionat, propylpropionat og etyliso-butyrat, idet vektforholdet mellom toluen og den mettede organiske ester er mellom 0,5 og 2.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at løsningsmiddelsystemet anvendes i et vektforhold mot syren på høyst 2,5.
3. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at ekstraksjonen foregår ved en temperatur mellom 10 og 50°C.
4. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at ekstraksjonen foregår under et trykk mellom 1 og 8 bar.
5. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at destillasjonen foregår under betingelser som hindrer polymerisering av syren.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at destillasjonen foregår under redusert trykk.
7. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 5 og 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at destillasjonen foregår i nærvær av minst én polymerisasjonsinhibitor.
8. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1-7, k a r a k t e r i s e r t v e d at ekstraksjonen foregår kontinuerlig i motstrøm.