

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94 558

Patent dodatkowy
do patentu —————

MKP C07c 57/04

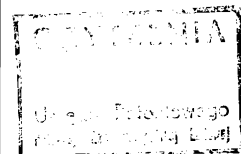
Zgłoszono: 01.02.74 (P. 168579)

Pierwszeństwo: —————

Int. Cl². C07C 57/04

Zgłoszenie ogłoszono: 02.09.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977



Twórcy wynalazku: Stanisław Łuczyn, Zbigniew Maciejewski, Jerzy Wasilewski,
Albin Szocik, Edward Grzywa, Stanisław Trybuła,
Małgorzata Szybowska, Jan Bogaczek

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn (Polska)

Sposób wydzielania kwasu akrylowego z roztworów wodnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób ekstrakcji kwasu akrylowego z roztworów wodnych zawierających inne zanieczyszczenia w tym kwas octowy i formaldehyd.

Znane są sposoby ekstrakcji kwasu akrylowego z roztworu wodnego, otrzymanego przez utlenienie propylenu.

Sposoby te posiadają jednak szereg wad związanych z charakterem rozpuszczalnika, takich jak na przykład hydroliza rozpuszczalników typu estrowego, konieczność użycia stosunkowo dużej ilości rozpuszczalnika, złożoność ciągu odzyskiwania rozpuszczalnika, mała selektywność na towarzyszące zanieczyszczenia oraz konieczność rektyfikacyjnego rozdziału kwasu octowego od kwasu akrylowego.

Zastosowanie selektywnego rozpuszczalnika może doprowadzić do rozdziału kwasów już w procesie ekstrakcji, jak w sposobie według opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 997325. Proces według tego rozwiązania polega na tym, że ekstrakcję surówki kwasu akrylowego zawierającej kwas octowy prowadzi się octanem etylu lub akrylanem etylu, lub też mieszaniną tych rozpuszczalników w dwóch kolumnach ekstrakcyjnych. Na pierwszej kolumnie poddaje się ekstrakcji surówkę kwasu akrylowego a jednocześnie w górnej części kolumny prowadzi odmywanie kwasu octowego wodą. W drugiej kolumnie ekstrakcyjnej ekstrahuje się rafinat z kolumny pierwszej zawierający kwas octowy i resztę kwasu akrylowego, a po odpędzeniu rozpuszczalników z ekstraktu uzyskuje się mieszaninę obu kwasów.

Inny sposób polega na zastosowaniu ekstrahenta azeotropującego kwas octowy, jak w opisie patentowym Holandii nr 6409946, gdzie stosuje się nierozpuszczalne w wodzie etery, alkohole, ketony, estry i chlorowcopochodne oraz benzen i toluen. Toluen wymieniany jest jako ekstrahent również w opisie patentowym Francji nr 1452566. Używany jest on tam w czterokrotnym nadmiarze w stosunku do surówki.

Dwuskładnikowy rozpuszczalnik wymieniony jest w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3433831. Pierwszym składnikiem jest rozpuszczalnik alifatyczny lub alicykliczny o siedmiu atomach węgla

lub toluen a drugim składnikiem jest rozpuszczalnik estrowy zawierający wodę, estry o wzorze $R_1 \text{ COOR}_2$, gdzie R_1 jest rodnikiem węglowodorowym o 1–3 atomach węgla a R_2 rodnikiem o 1–4 atomach węgla. Zastosowanie takiego układu daje możliwość rozdzielenia kwasu akrylowego od octowego przez oddestylowanie azeotropu kwas octowy – rozpuszczalnik.

Do bezpośredniego rozdzielenia kwasów prowadzi sposób podany w opisie patentowym ZSRR nr 156945, w którym użyto do ekstrakcji metyloetyloketonu, jednakże ze względu na wysoką rozpuszczalność metyloetyloketonu w surówce kwasu akrylowego musi być stosowany dodatek soli kuchennej do surówki w celu wytworzenia dwóch faz oraz niezbędny jest duży nadmiar ketonu. Metody te, jak i inne tu nie wymienione mają te wady, że jeśli użyty jest rozpuszczalnik azeotropujący kwas octowy, to ilość rozpuszczalnika w procesie ekstrakcji musi być kilkakrotnie większa od ilości surówki, dodatek rozpuszczalnika azeotropującego kwas octowy do ekstrahenta kwasu akrylowego pogarsza proces ekstrakcji, rozpuszczalniki mają małą selektywność lub też ulegają przemianom chemicznym w procesie wydzielania i zachodzi często konieczność produkcji uciążliwej frakcji kwas octowy – kwas akrylowy.

Krokiem naprzód w dziedzinie ekstrakcji kwasu akrylowego i metakrylowego z ich wodnych roztworów było zastosowanie układu dwuskładnikowego rozpuszczalników, składającego się z metyloetyloketonu i benzenu, jak w zgłoszeniu RFN DOS nr 2161525.

Przy zastosowaniu tego układu o różnym zakresie udziału obu składników w ekstrahencie stwierdzono, że najkorzystniejszy współczynnik podziału uzyskuje się dla układu 80% wagowych metyloetyloketonu i 20% wagowych benzenu. Współczynnik ten jest około 15 razy wyższy od współczynnika uzyskanego przy zastosowaniu samego benzenu jako ekstrahenta i dwukrotnie wyższy od wartości uzyskanej przy użyciu do ekstrakcji metyloetyloketonu.

Wadą tego układu jest jednak niska selektywność rozdzielenia kwasu akrylowego od kwasu octowego w procesie ekstrakcyjnego wydzielania. Przez selektywność należy rozumieć stosunek współczynników podziału. Dla układu metyloetyloketon – benzen – wodny roztwór kwasu akrylowego i octowego selektywność ta jest taka sama jak dla znanych układów rozpuszczalnikowych zawierających estry, alkohole i węglowodory aromatyczne i wynosi średnio 3,5. Niska selektywność rozdzielenia kwasów stosowanych dotychczas układów rozpuszczalnikowych zmusiła nas do poszukiwań innych, bardziej korzystnych i selektywnych układów rozpuszczalnikowych umożliwiających dokonanie rozdzielenia mieszaniny kwasów akrylowego i octowego z domieszką aldehydów już w temperaturze otoczenia..

Najnowsza teoria ekstrakcji kwasów karboksylowych z roztworów wodnych zakłada, że o efektywności ekstrakcji kwasów decyduje szybkość reakcji uwarunkowana równowagą układu: forma zdysocjowana kwasu $\rightleftharpoons$ forma zasocjowana kwasu. Reakcja ta jest heterogeniczna, to znaczy przebiegająca na granicy faz, przy czym ekstrahowana jest forma zasocjowana kwasu.

W przypadku rozpuszczalników niepolarnych ekstrahowana jest forma zasocjowana kwasów typu kwas–kwas, a w przypadku rozpuszczalników polarnych forma zasocjowana kwasów typu kwas–rozpuszczalnik, co w efekcie daje duże współczynniki podziału.

Istotą wynalazku jest zastosowanie do procesu wydzielania kwasu akrylowego z jego wodnego roztworu, zawierającego również kwas octowy, kwas propionowy, akroleinę, aldehyd octowy i formaldehyd, układów rozpuszczalników, składających się ze składników rozpuszczalnych w wodnym roztworze kwasu akrylowego, takich jak aceton, dioksan, metyloetyloketon oraz z rozpuszczalników nierozpuszczalnych w wodnym roztworze kwasu akrylowego, takich jak węglowodory alkiloaromatyczne, alkioltery, parafiny i cykloparafiny, chlorowcopochodne parafin i nitrozwiazki.

Stosowane według wynalazku układy rozpuszczalnikowe stanowią mieszaninę rozpuszczalników polarnych dobrze rozpuszczających się w wodnym roztworze kwasu akrylowego, to znaczy dobrze penetrujących środowisko wodne kwasu akrylowego oraz z rozpuszczalników niepolarnych, stanowiących drugą fazę, do której przenikają asocjaty kwas–rozpuszczalnik polarny. Stwierdzono, że wartość współczynnika rozdzielenia i selektywności zależy od udziału ilościowego obu rodzajów rozpuszczalników w mieszaninie ekstrakcyjnej i od polarności jednego ze składników.

W pierwszym etapie prac nad doбором optymalnego układu rozpuszczalników badano współczynniki podziału dla roztworu kwasu akrylowego nie zawierającego zanieczyszczeń. W drugim etapie prac przebadano selektywność układów na wydzielanie kwasu akrylowego z wodnego roztworu zawierającego również inne domieszki w tym również kwas octowy. Zastosowanie układu rozpuszczalników według wynalazku pozwala na prowadzenie procesu ekstrakcji przy pomocy dowolnego rozpuszczalnika, nawet o małym współczynniku podziału dla kwasu akrylowego, w zależności od założonej, wymaganej efektywności procesu wydzielania kwasu akrylowego.

Jako rozpuszczalników rozpuszczalnych w wodnym roztworze kwasu akrylowego użyto acetonu, dioksanu, metyloetyloketonu. Rozpuszczalniki te są trwałe i nie ulegają reakcji w procesie ich odzysku. Jako rozpuszczalniki niepolarne znalazły zastosowanie węglowodory z grupy parafin i węglowodory alkiloaromatycznych, chlorowcopochodne węglowodorów, etery oraz nitrobenzen i furan.

Według wynalazku ekstrakcję prowadzi się przy pomocy układu dwóch rozpuszczalników, polarnego, rozpuszczalnego w surówce kwasu akrylowego i niepolarnego, nierozpuszczalnego w surówce kwasu akrylowego, użytego w ilości mniejszej od trzykrotnego nadmiaru mieszaniny rozpuszczalników w stosunku do surówki kwasu akrylowego. Rozdziatu kwasu akrylowego od innych niepożądanych składników dokonuje się na drodze ich reekstrakcji z ekstraktu kwasu akrylowego wodą, lub też na drodze rektyfikacyjnej.

Najkorzystniejszymi układami rozpuszczalników w procesie ekstrakcyjnego wydzielania kwasu akrylowego z wodnych roztworów okazały się pod względem wartości współczynnika podziału i selektywności wydzielania kwasu akrylowego wobec kwasu octowego układy rozpuszczalników, takie jak metyloetyloketon – dwuetylobenzen, metyloetyloketon – ksilen, metyloetyloketon – eter n-butyłowy, dla których selektywność, czyli stosunek współczynników podziału wynosi od 4 do 12 i więcej. Przy użyciu tych układów znaczna część metyloetyloketonu pozostaje w rafinacie. Metyloetyloketon z rafinatu korzystnie jest ekstrahować rozpuszczalnikiem niepolarnym, wówczas ekstrakcji ulega praktycznie tylko keton a wszystkie zanieczyszczenia pozostają w fazie wodnej.

Sposobem według wynalazku proces ekstrakcji prowadzi się w kolumnie ekstrakcyjnej wypełnionej pierścieniami o wymiarach 15X15X2 mm na wysokość od 4 do 6,1 m w zależności od stosowanego układu rozpuszczalników. Na szczycie kolumny podaje się surówkę kwasu akrylowego a od dołu kolumny ekstrahent. Uzyskuje się przy tym bardzo dobre zdyspergowanie fazy organicznej w fazie wodnej. Ekstrakt kwasu akrylowego w rozpuszczalnikach, o mniejszym udziale kwasu octowego niż w surówce, odbiera się z góry kolumny a dołem kolumny odpływa rafinat wraz z zanieczyszczeniami.

Ekstrakt poddaje się rozdzielaniu na drodze rektyfikacji, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę kwasu akrylowego z kwasem octowym lub też kwas akrylowy o czystości 99% oraz rozpuszczalniki, zawracane do procesu. Rozdziatu kwasów akrylowego od octowego dokonuje się dwoma sposobami. Pierwszy polega na odmyciu kwasu octowego z ekstraktu wodą na kolumnie ekstrakcyjnej o wysokości wypełnienia pierścieniami Raschiga 15X15X2 mm do 4 m. Fazę wodną z tej operacji, zawierającą kwas octowy z pewną ilością kwasu akrylowego, kieruje się do surówki kwasu akrylowego i poddaje razem ekstrakcji.

Drugi sposób wydzielania kwasu akrylowego z mieszaniny kwasów polega na oddestylowaniu frakcji kwas akrylowy – kwas octowy o większym udziale kwasu octowego niż w surówce, przy czym pozostałość podestylacyjną stanowi kwas akrylowy. Frakcję kwas octowy – kwas akrylowy zawraca się do procesu ekstrakcji. Zastosowanie układów rozpuszczalnikowych do procesu ekstrakcji według wynalazku pozwala uzyskać stopień wyekstrahowania kwasu akrylowego rzędu 97–99,5% i usunąć całkowicie kwas octowy wraz z innymi zanieczyszczeniami i odprowadzić razem rafinatem, który poddaje się regeneracji rozpuszczalników i ewentualnie wydzielaniu kwasu octowego. Osiąga się to dzięki dużej selektywności ekstrakcyjnej stosowanych układów rozpuszczalnikowych na kwas akrylowy wobec towarzyszących mu w roztworze wodnym zanieczyszczeń. Stosowanie takich układów rozpuszczalnikowych pozwala na wydzielenie kwasu octowego i odzyskanie metyloetyloketonu z rafinatu metodą ekstrakcyjną bez konieczności stosowania procesów destylacyjnych.

Przykład I. Roztwór wodny zawierający 15% wagowych kwasu akrylowego poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego po 50% wagowych toluenu i acetonu. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił 0,61, a warstwa organiczna stanowiła 38,5% wagowych całości.

Przykład II. Roztwór wodny zawierający 15% wagowych kwasu akrylowego poddano ekstrakcji, równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego po 50% wagowych chloroformu i acetonu, w stanie równowagi współczynnik podziału wynosił 1,33, a warstwa organiczna stanowiła 44,3% wagowych całości.

Przykład III. Roztwór jak w przykładzie I poddano ekstrakcji rozpuszczalnikiem zawierającym po 50% wagowych dioksanu i nitrobenzenu, w stanie równowagi uzyskano współczynnik podziału 1,03, a warstwa organiczna stanowiła 35% wagowych całości.

Przykład IV. Roztwór jak w przykładzie I poddano ekstrakcji rozpuszczalnikiem o składzie po 50% wagowych furanu i dioksanu, uzyskano współczynnik podziału 1,88, a warstwa organiczna stanowiła 38,7% wagowych całości.

Przykład V. Roztwór jak w przykładzie I poddano ekstrakcji rozpuszczalnikiem o składzie – chloroform 80% wagowych, dioksan 20% wagowych i uzyskano współczynnik podziału 1, a warstwa organiczna stanowiła 50,6% wagowych całości.

Przykład VI. Roztwór jak w przykładzie I poddano ekstrakcji rozpuszczalnikiem zawierającym 20% wagowych dekaliny i 80% wagowych metyloetyloketonu i uzyskano współczynnik podziału 2,02 oraz trzy fazy ciekłe, warstwy organiczne stanowiły 37,2% wagowych całości.

Przykład VII. Roztwór jak w przykładzie I poddano ekstrakcji rozpuszczalnikiem zawierającym 54,6% wagowych n-heptanu oraz 45,4% wagowych metyloetyloketonu, uzyskano współczynnik podziału 0,338, a warstwa organiczna stanowiła 41% wagowych całości.

Przykład VIII. Roztwór wodny kwasu akrylowego zawierający 1% wagowych kwasu akrylowego, 3,5% wagowych kwasu octowego, 0,97% wagowych formaldehydu i około 0,6% wagowych akroleiny poddano ekstrakcji układem 50% wagowych chloroformu i 50% wagowych acetonu. 218 g ekstraktu zawierającego 9,24% wagowych kwasu akrylowego i 1,09% wagowych kwasu octowego poddano dwukrotnej ekstrakcji 22 gramami wody, ilość kwasu octowego w warstwie organicznej zmalała o 30%.

Przykład IX. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 60% wagowych metyloetyloketonu i 40% wagowych nitrobenzenu. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego, metyloetyloketonu jak: 2,02, 2 i 4,76. Warstwa organiczna stanowiła 50,6% wagowych całości.

Przykład X. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 70% wagowych metyloetyloketonu i 30% wagowych nitrobenzenu. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego, metyloetyloketonu, jak: 3,03, 1 i 5,64. Warstwa organiczna stanowiła 52,8% wagowych.

Przykład XI. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 80% wagowych metyloetyloketonu i 20% wagowych nitrobenzenu. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego, metyloetyloketonu jak: 2,09, 1 i 3,95. Warstwa organiczna stanowiła 52,1% wagowych całości.

Przykład XII. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 90% wagowych metyloetyloketonu i 10% wagowych nitrobenzenu. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego, metyloetyloketonu jak: 2,94, 1,24 i 4,42.

Przykład XIII. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 25% wagowych metyloetyloketonu i 75% wagowych eteru n-butyłowego. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego i octowego jak: 2,33 i 0,3. Warstwa organiczna stanowiła 49,1% wagowych całości.

Przykład XIV. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 35% wagowych metyloetyloketonu i 65% wagowych eteru n-butyłowego. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego i octowego, jak 3,02 i 0,325. Warstwa organiczna stanowiła 49% wagowych całości.

Przykład XV. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 50% wagowych metyloetyloketonu i 50% wagowych eteru n-butyłowego. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego i kwasu octowego jak: 3,17 i 0,53. Warstwa organiczna stanowiła 47% wagowych całości.

Przykład XVI. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 60% wagowych metyloetyloketonu i 40% wagowych eteru n-butyłowego. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego i kwasu octowego jak: 2,5 i 0,584. Warstwa organiczna stanowiła 46,5% wagowych całości.

Przykład XVII. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 70% wagowych metyloetyloketonu i 30% wagowych eteru n-butyłowego. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego i kwasu octowego jak: 2,35 i 0,82. Warstwa organiczna stanowiła 47% wagowych całości.

Przykład XVIII. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 80% wagowych metyloetyloketonu i 20% wagowych eteru n-butyłowego. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego i kwasu octowego jak 2,66 i 1,08. Warstwa organiczna stanowiła 46,3% wagowych całości.

Przykład XIX. Roztwór jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 50% wagowych metyloetyloketonu i 50% wagowych furanu. Współczynnik podziału w stanie równowagi wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego i metyloetyloketonu jak: 1,6, 0,66 i 5,58. Warstwa organiczna stanowiła 51,3% wagowych całości.

Przykład XX. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 75% wagowych metyloetyloketonu i 25% wagowych furanu. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego i metyloetyloketonu jak: 2,93, 0,836 i 4,02. Warstwa organiczna stanowiła 49,4% wagowych całości.

Przykład XXI. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika o składzie 60% wagowych acetonu i 40% wagowych tróchloroetyleny. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego i acetonu jak: 0,74, 0,267 i 0,7.

Przykład XXII. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 85% wagowych metyloetyloketonu i 15% wagowych ksyleny technicznego. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego, metyloetyloketonu jak: 2,9, 0,86 i 2,9. Warstwa organiczna stanowiła 47,7% wagowych całości.

Przykład XXIII. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 71,43% wagowych metyloetyloketonu i 28,57% wagowych ksyleny technicznego. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego, metyloetyloketonu i formaldehydu jak: 3,22, 0,68, 3,41 i 0. Warstwa organiczna stanowiła 49,1% wagowych całości.

Przykład XXIV. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 65% wagowych metyloetyloketonu i 35% wagowych ksyleny technicznego. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego, metyloetyloketonu i formaldehydu jak: 4,65, 0,606, 3,18 i 0. Warstwa organiczna stanowiła 46,5% wagowych całości.

Przykład XXV. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 55% wagowych metyloetyloketonu i 45% wagowych ksyleny technicznego. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego i metyloetyloketonu jak: 2,04, 0,62 i 2,98. Warstwa organiczna stanowiła 48,5% wagowych całości.

Przykład XXVI. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 45% wagowych metyloetyloketonu i 55% wagowych ksyleny technicznego. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego, metyloetyloketonu i formaldehydu jak: 3,58, 0,28, 3,24 i 0.

Przykład XXVII. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 25% wagowych metyloetyloketonu i 75% wagowych dwuetylobenzenu. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego i metyloetyloketonu jak: 0,852, 0 i 0,91. Warstwa organiczna stanowiła 46,7% wagowych całości.

Przykład XXVIII. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 35% wagowych metyloetyloketonu i 65% wagowych dwuetylobenzenu. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego i metyloetyloketonu jak: 0,86, ok. 0 i 2,14. Warstwa organiczna stanowiła 45,3% wagowych całości.

Przykład XXIX. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika, zawierającego po 50% wagowych metyloetyloketonu i dwuetylobenzenu. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego i metyloetyloketonu jak: 1,6, 0,232 i 2,81. Warstwa organiczna stanowiła 45% wagowych całości.

Przykład XXX. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 60% wagowych metyloetyloketonu i 40% wagowych dwuetylobenzenu. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego i metyloetyloketonu jak: 2,19, 0,382 i 2,48. Warstwa organiczna stanowiła 45,3% wagowych całości.

Przykład XXXI. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 70% wagowych metyloetyloketonu i 30% wagowych dwuetylobenzenu. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego i metyloetyloketonu jak: 2,3, 0,473 i 2,8. Warstwa organiczna stanowiła 45,6% wagowych całości.

Przykład XXXII. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 25% wagowych metyloetyloketonu i 75% wagowych kumenu. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego i metyloetyloketonu jak: 0,763, 0,164 i 2,5. Warstwa organiczna stanowiła 49,53% wagowych całości.

Przykład XXXIII. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 70% wagowych metyloetyloketonu i 30% wagowych kumenu. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego i metyloetyloketonu jak: 1,86, 0,56 i 3,17. Warstwa organiczna stanowiła 48,1% wagowych całości.

Przykład XXXIV. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 75% wagowych metyloetyloketonu i 25% wagowych ksyleny.

W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego i metyloetyloketonu jak: 3,61, 0,818 i 3,22. Warstwa organiczna stanowiła 49,1% wagowych całości.

Przykład XXXV. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 85% wagowych metyloetyloketonu i 15% wagowych o-ksylenu. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego i metyloetyloketonu jak: 3,13, 0,955 i 3,2. Warstwa organiczna stanowiła 48% wagowych całości.

Przykład XXXVI. Roztwór kwasu akrylowego jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji równą wagowo ilością rozpuszczalnika zawierającego 95% wagowych metyloetyloketonu i 5,0% wagowych o-ksylenu. W stanie równowagi współczynnik podziału wynosił odpowiednio dla kwasu akrylowego, kwasu octowego, metyloetyloketonu i formaldehydu jak: 2,21, 0,912, 3,25 i 1,12. Warstwa organiczna stanowiła 49,4% wagowych całości. We wszystkich przykładach współczynnik podziału dla akroleiny miał wartość prawie tego samego rzędu co dla formaldehydu.

Przykład XXXVII. Surówkę jak w przykładzie VIII poddano ekstrakcji w stosunku wagowym 1 : 1, przeciwnie do mieszanki rozpuszczalników, 8% wagowych nitrobenzenu, 25% wagowych benzenu i 67% wagowych metyloetyloketonu, na kolumnie wypełnionej pierścieniami Raschiga 15X15X2 mm na wysokość 5 m i uzyskano stopień wyekstrahowania ponad 99%. Z ekstraktu oddestylowano rozpuszczalnik benzen i keton, które destylowały razem ze względu na zbliżone temperatury wrzenia a w mieszaninie kwasów pozostało około 30% nitrobenzenu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania kwasu akrylowego z roztworów wodnych, zawierających zanieczyszczenia, jak kwas octowy i aldehydy, przez ekstrakcję przy pomocy układów rozpuszczalnikowych zawierających rozpuszczalnik lub mieszaninę rozpuszczalników polarnych, rozpuszczalnych w wodzie i wodnych roztworach kwasu akrylowego i rozpuszczalnik lub mieszaninę rozpuszczalników niepolarnych, nierozpuszczalnych w wodzie i wodnym roztworze kwasu akrylowego, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalniki polarne, rozpuszczalne w wodzie stosuje się aceton, dioksan i metyloetyloketon, a jako rozpuszczalniki niepolarne, nierozpuszczalne w wodzie stosuje się związki z grupy parafin, chlorowcopochodne węglowodorów, eter, węglowodory alkiloaromatyczne, takie jak dwuetylobenzen, mieszanina izomerów lub izomery ksylenu, kumen i toluen oraz furan i nitrobenzen, a ekstrakcję zanieczyszczeń w postaci aldehydów i innych z ekstraktu organicznego prowadzi się za pomocą wody.

2. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że rozpuszczalniki niepolarne, nierozpuszczalne w wodnym roztworze kwasu akrylowego, stosuje się do odzysku rozpuszczalnika polarnego, rozpuszczalnego w wodzie, przez ekstrakcję z rafinatu.

3. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że ilość użytego rozpuszczalnika polarnego rozpuszczalnego w wodzie, w stosunku do niepolarnego, nierozpuszczalnego w wodzie, zmienia się w granicach od 5 do 95% wagowych.

4. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że rozpuszczalniki do ekstrakcji stosuje się w ilości od 0,5—3 : 1 w stosunku do wodnego roztworu kwasu akrylowego.

5. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że w procesie ekstrakcji stosuje się układ trójskładnikowy, zawierający w swoim składzie metyloetyloketon — benzen — rozpuszczalnik o temperaturze wrzenia wyższej od temperatury wrzenia kwasu akrylowego, jak nitrobenzen lub dwuetylobenzen.