

2

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

56838

W3

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 02.IX.1966 (P 116 325)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 10.II.1969

Kl. 12 o, 21

MKP C 07 c 54/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Lidia Jakubowicz, mgr inż. Hanna Hauke

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

## Sposób wyodrębniania kwasu akrylowego z wodnych roztworów poreakcyjnych

1  
Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębniania kwasu akrylowego z wodnych roztworów poreakcyjnych w postaci stężonego kwasu akrylowego, lub w postaci estrów akrylowych.

W procesie syntezy kwasu akrylowego, polegającym na jedno- lub dwustopniowym utlenianiu propylenu, otrzymuje się w wyniku kondensacji produktów poreakcyjnych wodny roztwór kwasu akrylowego z ewentualną domieszką małej ilości kwasu octowego. Stężenie kwasu akrylowego w wodnym roztworze waha się od 15–25%, stężenie kwasu octowego od 0,2–5%, w zależności od stosowanej metody syntezy, bezpośrednio z propylenu lub z akroleiny, otrzymanej pośrednio na drodze utleniania propylenu.

Wydzielanie stężonego kwasu akrylowego z wodnego roztworu na drodze destylacji jest trudne, nieekonomiczne i mało wydajne, z uwagi na tworzenie się azeotropów wody z kwasem akrylowym o niskiej zawartości kwasu akrylowego i znaczny stopień polimeryzacji produktu w czasie destylacji.

Według znanych sposobów kwas akrylowy wydzielano z wodnych roztworów na drodze ekstrakcji tych roztworów za pomocą rozpuszczalników typu alkoholi, estrów, eterów, węglowodorów i tym podobnych. Opisane w literaturze patentowej rozpuszczalniki posiadają temperaturę wrzenia niższą od temperatury wrzenia kwasu akrylowego, co ułatwia ich oddestylowanie od kwasu

2  
akrylowego i następną rafinację stężonej pozostałości na kolumnach destylacyjnych, w celu otrzymania czystego produktu. Stosowane rozpuszczalniki ekstrakcyjne służą również np. w wypadku alkoholi, do dalszego wytwarzania estrów kwasu akrylowego, przy czym, po wytworzeniu estru, konieczne jest odpędzenie dużego nadmiaru danego alkoholu i rafinacja estru na drodze destylacji. Procesy destylacyjne, potrzebne dla regeneracji stosowanych do ekstrakcji rozpuszczalników, wymagają znacznego zużycia energii, z uwagi na duże ilości tych rozpuszczalników i konieczność stosowania próżni w procesie destylacyjnym. Długi czas przebywania produktu w podwyższonej temperaturze w trakcie destylacji powoduje, że część jego ulega polimeryzacji, co obniża wydajność procesu.

Wynalazek eliminuje te niedogodności.

Według wynalazku wodny roztwór kwasu akrylowego poddaje się ekstrakcji rozpuszczalnikami o niższej prężności par od prężności par kwasu akrylowego, lub mieszaninami rozpuszczalników zawierających jako główny składnik rozpuszczalnik o niskiej prężności par, odpędza stężony kwas akrylowy lub wytworzone w rozpuszczalniku ekstrakcyjnym estry akrylowe i zwraca środek ekstrakcyjny do procesu ekstrakcji. Jako ekstrahenty służą więc wysokowrzące rozpuszczalniki o temperaturze wrzenia wyższej od temperatury wrzenia kwasu akrylowego i estrów akrylowych

o ponad 50°C, z ewentualną domieszką rozpuszczalników niskowrzących, a roztwór poekstrakcyjny poddaje się bądź wydzielaniu z niego stężonego kwasu akrylowego na drodze destylacji bądź pośrednio procesowi estryfikacji i następnie wydzielaniu z niego wytwarzanego estru akrylowego również na drodze destylacji, po czym rozpuszczalnik ekstrakcyjny zawraca się do procesu ekstrakcji.

Stwierdzono, że rozpuszczalnikami o dobrej zdolności ekstrakcyjnej dla kwasu akrylowego z wodnych roztworów są dwu- i trójestry alkoholi wielowodorotlenowych z niższymi kwasami tłuszczowymi o ilości węgla  $C_4 - C_8$ , dwuestry glikoli mono- dwu- i trójetylenowego również z niższymi kwasami tłuszczowymi, dwuestry aromatycznych kwasów dwukarboksylowych z alkoholami alifatycznymi nasyconymi lub nienasyconymi, np. dwuestry kwasu ftalowego, dwuestry alifatycznych kwasów dwukarboksylowych z alkoholami alifatycznymi, np. adypiniany, sebacyniany i inne, wysokowrzące mono- i dwuestry, ketony lub połączenia stanowiące mieszany eter — ester, np. na bazie glikoli lub innych alkoholi wielowodorotlenowych, nienasycone alkohole, np. alkohol oleinowy, kwasy tłuszczowe nienasycone i nasycone, frakcje kwasów tłuszczowych i inne rozpuszczalniki o niskiej prężności par np. wyższe alkohole i wyższe estry akrylowe, np. akrylan acetylu lub oktylu. Różnica temperatury wrzenia kwasu akrylowego i tych rozpuszczalników wynosi około 200°C.

Ekstrakcję wodnego roztworu kwasu akrylowego wyżej wymienionymi rozpuszczalnikami prowadzi się sposobem ciągłym lub periodycznym, najkorzystniej w temperaturze pokojowej. Stwierdzono, że podwyższenie lub obniżenie temperatury w procesie ekstrakcyjnym nie wywiera decydującego wpływu na wydajność ekstrakcji. Dla zwiększenia wydajności ekstrakcji i osiągnięcia lepszego rozdziału warstwy wodnej od warstwy organicznej korzystne jest stosowanie dodatku soli kuchennej lub innej soli nieorganicznej do roztworu wodnego, poddanego ekstrakcji.

Proces ekstrakcji wodnego roztworu kwasu akrylowego rozpuszczalnikami wysokowrzącymi może być zmodyfikowany w przypadku zamierzonego wytwarzania estrów kwasu akrylowego oraz w przypadku stwierdzenia w surowym produkcie obok kwasu akrylowego jako produktów ubocznych kwasów nasyconych, głównie kwasu octowego.

W przypadku wytwarzania estrów kwasu akrylowego, korzystne jest wprowadzenie do wysokowrzącego rozpuszczalnika ekstrakcyjnego stechiometrycznej ilości alkoholu potrzebnego dla wytwarzania akrylanu ewentualnie z nieznacznym nadmiarem i przeprowadzenie ekstrakcji mieszaniną rozpuszczalnika wysokowrzącego i alkoholu. Stwierdzono, że wydajność ekstrakcji mieszaninami dwuestrów i alkoholi, stanowiących składową tych dwuestrów, jest wyższa od wydajności ekstrakcji czystym dwuestrem.

W przypadku występowania w surowym produkcie obok kwasu akrylowego kwasu octowego

jako produktu ubocznego korzystne jest przeprowadzenie ekstrakcji mieszaninami wysokowrzących dwuestrów i estrów akrylowych.

Stosowanie domieszek akrylanów do rozpuszczalników wysokowrzących powoduje zwiększenie selektywnego działania tych rozpuszczalników w stosunku do kwasu akrylowego i głębokie oczyszczanie go od produktów ubocznych na drodze selektywnej ekstrakcji.

Ilość stosowanego estru akrylowego w mieszaninie ekstrakcyjnej zależy od ilości kwasów nasyconych w surowym produkcie. Wybór rodzaju akrylanu jako domieszki do podstawowego środka ekstrakcyjnego zależy od zamiaru wydzielania kwasu akrylowego z roztworu poabsorpcyjnego w postaci stężonego kwasu lub w postaci estru. Chcąc wydzielić czysty kwas akrylowy, należy stosować dodatek niskowrzącego akrylanu do środka ekstrakcyjnego np. akrylanu metylu lub akrylanu etylu z uwagi na możliwość łatwego ich rozdziału od kwasu akrylowego. W przypadku wydzielania kwasu akrylowego w postaci estru stosuje się domieszkę tego samego estru do ekstrahenta wysokowrzącego dla przeprowadzenia selektywnej ekstrakcji kwasu akrylowego i następnie przeprowadza się estryfikację kwasu akrylowego dodatkiem potrzebnej ilości alkoholu.

Dalszą modyfikację stanowi proces ekstrakcyjny mieszaniną rozpuszczalnika wysokowrzącego, akrylanu i alkoholu stosowanego w ilościach potrzebnych dla zamierzonej dalszej estryfikacji kwasu akrylowego, przy czym korzystne jest, aby rodzaj stosowanego alkoholu był taki sam jak składowa alkoholowa zawarta zarówno w akrylanie jak i w wysokowrzącym dwuestrze.

Stwierdzono, że wydajność ekstrakcji kwasu akrylowego z wodnych roztworów mieszaniną trójskładnikową dwuester, akrylan i alkohol jest blisko stechiometryczna. Dodatkową zaletą stosowania takiej mieszaniny jest selektywne działanie przy ekstrakcji mieszanin kwasu akrylowego i kwasów nasyconych.

Po przeprowadzonej ekstrakcji wyżej opisanymi mieszaninami, zawarty w nich kwas akrylowy może być poddawany estryfikacji alkoholem z mieszaniny ekstrakcyjnej po uzupełnieniu tej mieszaniny katalizatorem estryfikacji, np. kwasem siarkowym oraz rozpuszczalnikiem niskowrzącym, dla azeotropowego odprowadzenia wody estryfikacyjnej, np. benzenem lub toluenem. Proces estryfikacji kwasu akrylowego w wysokowrzącym rozpuszczalniku przebiega szybko i zachowawczo. Nie stwierdzono tworzenia się polimerów w czasie przeprowadzenia estryfikacji, w związku z czym wydajność tego procesu jest wysoka.

Dalsze wyodrębnienie kwasu akrylowego lub jego estrów z rozpuszczalnika ekstrakcyjnego polega na przeprowadzeniu procesu destylacyjnego, obejmującego destylację odpędową przedgonu składającego się z ewentualnie stosowanego w procesie estryfikacji nadmiaru alkoholu, dodawanego czynnika azeotropującego i ewentualnie stosowanego dodatku niskowrzącego akrylanu, a następnie frakcji właściwej kwasu akrylowego, lub danego estru akrylowego.

Proces destylacji prowadzi się przy obniżonym ciśnieniu, w granicach 200—5 mm Hg.

W przypadku wyodrębnienia kwasu akrylowego z roztworu ekstrakcyjnego przy destylacji odbiera się przedgon w postaci kwasu akrylowego, rozcieńczonego małą ilością wody, a następnie frakcję właściwego kwasu akrylowego o wysokim stężeniu przekraczającym 97% wagowych, jeżeli proces ekstrakcji prowadzony jest bez dodatku rozpuszczalnika lotnego do środka ekstrakcyjnego. W przypadku prowadzenia procesu ekstrakcji mieszaniną rozpuszczalnika lotnego i nielotnego, dla wyodrębnienia stężonego kwasu akrylowego z mieszaniny poekstrakcyjnej odpędma się jako przedgon lotny rozpuszczalnik z małą ilością wody, zawartej w roztworze poekstrakcyjnym, a następnie frakcję właściwą, stężonego kwasu akrylowego. Zarówno przedgon jak i pozostałość destylacyjną zwraca się do następnej ekstrakcji.

W przypadku wyodrębniania estrów akrylowych z mieszaniny poestryfikacyjnej, jako przedgon odbiera się niskowrzące składniki mieszaniny poestryfikacyjnej zwracane do następnej estryfikacji pod ciśnieniem rzędu 200—150 mm Hg, po czym odpędma się ester akrylowy pod ciśnieniem niższym, rzędu 60—20 mm Hg. Pozostałość destylacyjną stanowi wysokowrzący rozpuszczalnik ekstrakcyjny, który zwraca się praktycznie bez strat do procesu ekstrakcji.

Ze względu na dużą różnicę temperatury wrzenia przedgonu i frakcji właściwej zbędne jest stosowanie w procesie destylacji wysokich kolumn frakcyjnych. Z uwagi na krótki czas przebywania głównego produktu w podwyższonej temperaturze w trakcie destylacji odpędowej straty jego na skutek polimeryzacji są minimalne, a wydajność zarówno kwasu akrylowego i estrów akrylowych, wyodrębnionych z ekstrahenta, jest bardzo wysoka, przekraczająca 95% wydajności teoretycznej. Zużycie energii w procesie destylacji odpędowej jest niskie z uwagi na krótki czas trwania tej destylacji.

Wyodrębnianie więc kwasu akrylowego z wodnych roztworów prowadzone sposobem według wynalazku w porównaniu ze znanymi metodami charakteryzuje się mniejszymi stratami zarówno produktu głównego jak i środka ekstrakcyjnego, niższym zużyciem energii oraz możliwością stosowania prostej aparatury.

Przykład I. 100 ml roztworu wodnego zawierającego 20% wagowych kwasu akrylowego i 10% wagowych soli kuchennej poddano w temperaturze pokojowej ekstrakcji ftalanem dwubutylu. Prowadzono metodą periodyczną trzykrotną ekstrakcję stosując trzy razy po 33 ml rozpuszczalnika.

Po trzeciej ekstrakcji osiągnięto wydajność kwasu akrylowego 93,2%. Produkt ekstrakcji poddano destylacji odpędowej pod ciśnieniem 38 mm Hg bez kolumny destylacyjnej.

W temperaturze wrzenia 61—62°C odebrano frakcję właściwą kwasu akrylowego o stężeniu przekraczającym 98%. W trakcie destylacji temperatura w cieczy wzrosła od około 100°C do około 120°C. Wydajność stężonego kwasu akry-

lowego wynosiła 88%. Pozostałość destylacyjną zwracano do następnej ekstrakcji.

Przykład II. 100 ml roztworu wodnego, zawierającego 20% wagowych kwasu akrylowego, 25% wagowych kwasu octowego i 20% wagowych soli kuchennej poddano ekstrakcji sposobem opisanym w przykładzie 1, za pomocą ftalanu dwubutylu. Wydajność ekstrakcji, na podstawie analizy chromatograficznej wyekstrahowanego wodnego roztworu, wynosiła 89,4% dla kwasu akrylowego i 48% dla kwasu octowego. Ten sam roztwór poddano w tych samych warunkach ekstrakcji mieszaniną 80% ftalanu dwubutylu i 20% akrylanu butylu. Wydajność ekstrakcji na podstawie analizy chromatograficznej wynosiła dla kwasu akrylowego 92,4%, dla kwasu octowego 25%, tak że zawartość kwasu octowego w kwasie akrylowym w przeliczeniu na produkty bezwodne spadła z 11,1% do 3,15%.

Przykład III. 100 ml roztworu wodnego zawierającego 20% wagowych kwasu akrylowego i 20% wagowych soli kuchennej poddano w temperaturze pokojowej ekstrakcji mieszaniną 78% ftalanu dwubutylu i 22% butanolu.

Ekstrakcję prowadzono jak w przykładzie 1. Po trzeciej ekstrakcji osiągnięto wydajność kwasu akrylowego 96%. Produkt ekstrakcji uzupełniono 35 ml benzenu oraz 1 ml 30% kwasu siarkowego, po czym poddawano go estryfikacji w urządzeniu estryfikacyjnym. Estryfikacja przebiegała do końca w ciągu 5-ciu godzin.

Temperatura mieszaniny estryfikacyjnej wynosiła 108°C—127°C.

Produkt estryfikacji bez wstępnej neutralizacji poddano destylacji odpędowej.

Przedgon, składający się głównie z benzenu, odebrano pod ciśnieniem 185—100 mm Hg w granicach temperatur 33,5—36°C. Następnie obniżono ciśnienie do 31 mm Hg i odebrano frakcję właściwą akrylanu butylu w temperaturze 57,5—58°C. Wydajność czystego akrylanu butylu liczona w stosunku do kwasu akrylowego, zawartego w roztworze poekstrakcyjnym, wynosiła 97,2%, w stosunku do kwasu akrylowego zawartego w wodnym roztworze wynosiła 93,0%.

Pozostałość destylacyjną zwracano do procesu ekstrakcji, przy czym kwas siarkowy obecny w pozostałości uległ wymywaniu w trakcie następnej ekstrakcji rozcieńczonym roztworem kwasu akrylowego.

Przykład IV. 100 ml roztworu wodnego zawierającego 20% kwasu akrylowego, poddano ekstrakcji jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że jako środek ekstrakcyjny stosowano ftalan dwu-2-etyloheksylu. Wydajność ekstrakcji kwasu akrylowego po trzeciej ekstrakcji wynosiła 88,5%.

Przykład V. 100 ml roztworu wodnego zawierającego 20% wagowych kwasu akrylowego poddano ekstrakcji jak w przykładzie 1, z tą różnicą że jako środek ekstrakcyjny stosowano sebacynian dwu-2-etyloheksylu.

Wydajność ekstrakcji kwasu akrylowego po trzeciej ekstrakcji wynosiła 85,3%.

Przykład VI. 100 ml roztworu wodnego zawierającego 20% wagowych kwasu akrylowego

poddano ekstrakcji jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że jako środek ekstrakcyjny stosowano trójester gliceryny z kwasami tłuszczowymi frakcji  $C_6-C_9$ . Wydajność ekstrakcji kwasu akrylowego po trzeciej ekstrakcji wynosiła 90,5%.

Przykład VII. 100 ml roztworu wodnego zawierającego 20% wagowych kwasu akrylowego poddano ekstrakcji jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że jako środek ekstrakcyjny stosowano frakcję 58% ftalanu dwubutylu, 29% butanolu i 20% akrylanu butylu. Wydajność ekstrakcji kwasu akrylowego po trzeciej ekstrakcji wynosiła 98,1%.

Przykład VIII. 100 ml roztworu wodnego zawierającego 20% wagowych kwasu akrylowego poddano ekstrakcji jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że jako środek ekstrakcyjny stosowano frakcje kwasów tłuszczowych  $C_6-C_9$  i  $C_{10}-C_{12}$ . Wydajność ekstrakcji kwasu akrylowego wynosiła 93,5%.

Przykład IX. 100 ml roztworu wodnego zawierającego 20% wagowych kwasu akrylowego poddano ekstrakcji jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że jako środek ekstrakcyjny stosowano kwas olejowy. Wydajność ekstrakcji kwasu akrylowego wynosiła 80%.

Przykład X. 100 ml roztworu wodnego zawierającego 20% wagowych kwasu akrylowego poddano bez dodatku doli kuchennej ekstrakcji jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że jako środek ekstrakcyjny stosowano frakcję kwasów tłuszczowych  $C_{10}-C_{12}$ . Wydajność ekstrakcji kwasu akrylowego po trzeciej ekstrakcji wynosiła 64,5%.

Przykład XI. 100 ml roztworu wodnego zawierającego 20% wagowych kwasu akrylowego poddano bez dodatku soli kuchennej ekstrakcji jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że jako środek ekstrakcyjny stosowano alkohol olejowy. Wydajność ekstrakcji kwasu akrylowego po trzeciej ekstrakcji wynosiła 48%.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyodrębniania kwasu akrylowego z wodnych roztworów poekstrakcyjnych w postaci stężonego kwasu akrylowego lub estrów akrylowych przez ekstrakcję tych roztworów za pomocą rozpuszczalników metodą ciągłą lub periodyczną, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki ekstrakcyjne stosuje się substancje posiadające niższą prężność par niż kwas akrylowy lub mieszaniny rozpuszczalników, w skład których wchodzi rozpuszczalnik o niskiej prężności par z domieszką rozpuszczalników niskowrzących, a roztwór poekstrakcyjny poddaje się bądź wydzielaniu z niego stężonego kwasu akrylowego na drodze destylacji bądź pośrednio procesowi estryfikacji i następnie wydzielaniu z niego wytworzonego estru akrylowego, również na drodze destylacji, po czym rozpuszczalnik ekstrakcyjny zawraca się do procesu ekstrakcji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki o niskiej prężności par stosuje się dwu- i trójestry alkoholi wielow-

dorotlenowych z niższymi kwasami tłuszczowymi o ilości węgla  $C_4-C_9$ , dwuestry glikoli mono- dwu- i trójetylenowego również z niższymi kwasami tłuszczowymi, dwuestry aromatycznych kwasów dwukarboksylowych z alkoholami alifatycznymi nasyconymi lub nienasyconymi, np. dwuestry kwasu ftalowego, dwuestry alifatycznych kwasów dwukarboksylowych z alkoholami alifatycznymi, np. adypiniany, sebacyniany i inne, wysokowrzące mono- i dwuestry, ketony lub połączenia stanowiące mieszany eter — ester, np. na bazie glikoli lub innych alkoholi wielowodorotlenowych, nienasycone alkohole, np. alkohol oleinowy, kwasy tłuszczowe nienasycone i nasycone, frakcje kwasów tłuszczowych i inne rozpuszczalniki o niskiej prężności par np. wyższe alkohole i wyższe estry akrylowe, jak np. akrylan acetylu i akrylan oktylu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że jako lotne domieszki do rozpuszczalników ekstrakcyjnych o niskiej prężności par stosuje się lotne estry najkorzystniej akrylowe i alkohole, przy czym wprowadza się je do ekstrahenta podstawowego indywidualnie lub łącznie.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że w przypadku wyodrębniania kwasu akrylowego roztwór poekstrakcyjny poddaje się destylacji odpędowej pod zmniejszonym ciśnieniem w granicach 200—5 mm Hg, w trakcie której odbiera się przedgon stanowiący kwas akrylowy rozcieńczony niewielką ilością wody, wprowadzony w czasie ekstrakcji do środka ekstrakcyjnego albo rozpuszczalnik lotny stanowiący składnik mieszaniny ekstrakcyjnej z zawartością składnika nielotnego i lotnego i frakcję właściwą stanowiącą stężony kwas akrylowy.
5. Sposób według zastrz. 1—4 **znamienny tym**, że w przypadku wyodrębniania estrów akrylowych wyekstrahowany z wodnego roztworu kwas akrylowy zawarty w rozpuszczalniku ekstrakcyjnym poddaje się estryfikacji alkoholem w obecności tego rozpuszczalnika, i w obecności katalizatora estryfikacji, stabilizatora i środków wiążących wodę estryfikacyjną, po czym wytworzony ester poddaje się destylacji odpędowej pod zmniejszonym ciśnieniem, w trakcie której odbiera się przedgon stanowiący dodany do procesu estryfikacji rozpuszczalnik tworzący azeotrop z wodą jak benzen lub toluen, mały nadmiar nie przereagowanego alkoholu w przypadku prowadzenia procesu estryfikacji z małym nadmiarem alkoholu w stosunku do kwasu akrylowego lub mały nadmiar kwasu akrylowego w przypadku prowadzenia procesu estryfikacji z niedomiarem alkoholu, zawracany do estryfikacji i ekstrakcji i frakcję właściwą wytworzonego estru akrylowego.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako środki wiążące wodę estryfikacyjną w procesie ekstrakcji kwasu akrylowego stosuje się rozpuszczalniki tworzące azeotrop z wodą estryfikacyjną takie jak benzen lub toluen.