



(12) **Oversettelse av
europeisk patentskrift**

(11) **NO/EP 2576049 B1**

NORGE

(19) NO
(51) Int Cl.

C07C 227/14 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01)
B01J 27/232 (2006.01)
B01J 27/28 (2006.01)
B01J 38/68 (2006.01)
C07C 229/24 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Oversettelse publisert	2015.05.11
(80)	Dato for Den Europeiske Patentmyndighets publisering av det meddelte patentet	2014.12.17
(86)	Europeisk søknadsnr	11728022.2
(86)	Europeisk innleveringsdag	2011.05.31
(87)	Den europeiske søknadens Publiseringsdato	2013.04.10
(30)	Prioritet	2010.06.02, FI, 20105620
(84)	Utpekte stater	AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
(73)	Innehaver	Kemira Oyj, Porkkalankatu 3, 00180 Helsinki, FI-Finland
(72)	Oppfinner	AKSELA, Reijo, Soukan rantatie 8 C 27, FI-02360 Espoo, FI-Finland RISSANEN, Jussi, Puistokatu 3 D 74, FI-20100 Turku, FI-Finland
(74)	Fullmektig	Plougmann & Vingtoft, Postboks 1003 Sentrum, 0104 OSLO, Norge

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for gjenvinning av katalysator
(56)	Anførte publikasjoner	WO-A1-97/45396 WO-A1-99/46234

Beskrivelse

Oppfinnelsens tekniske område

[0001] Den foreliggende oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for å gjenvinne lantanoidkatalysatorer fra reaksjonsblandingen etter syntesen av et chelaterende middel.

Oppfinnelsens bakgrunn

[0002] WO 97/45396 beskriver N-bis- og N-tris-[(1,2-dikarboksyetoksy)-etyl]-amin-derivater inkludert N-bis-[(1,2-dikarboksyetoksy)-etyl]-asparginsyre (også kalt asparginsyre dietoksysuccinat eller AES), og anvendelsen av disse derivatene som chelaterende midler for metaller. Disse derivatene kan bli fremstilt ved å reagere et di- eller trietanolamin med et alkalimetall eller jordalkalimetallsalt av maleinsyre i nærværet av en katalysator slik som en lantanidforbindelse eller en jordalkalimetallforbindelse. Dette er en normal Michael addesjonsreaksjon.

[0003] En fremgangsmåte for å fremstille N-[2-(1,2-dikarboksyetoksy)-etyl]asparginsyre (EDODS) ved La^{3+} -katalysert O-alkylering av maleinsyresalter har blitt beskrevet av J. van Westrenen et al. i Recl. Trav. Chim. Pays-Bas., vol. 109, 1990, p. 474-478.

[0004] Forskjellige fremgangsmåter for å separere lantan fra produktløsninger har blitt beskrevet i litteraturen. Presipitering av lantan som oksylat har f.eks. blitt beskrevet. Lantan(III) ionet anvendt som en katalysator kan derfor bli separert fra oksalatpresipitatet ved å behandle presipitatet med salpetersyre eller saltsyre. Videre kan lantanoksalatpresipitatet etter filtrering bli behandlet ved høye temperaturer. Ved 400 °C blir oksalatet kalsinert for å danne karbonat og ved temperaturer på ca. 800-900 °C blir lantanoksid dannet. Begge produktene kan bli gjenbrukt som katalysatorer.

[0005] WO 99/46234 A1 beskriver i eksempel 1 en prosess hvori natriummaleat ble reagert med dietanolamin i nærværet av lantan(III)oksid fulgt av surgjøring av reaksjonsblandingen med oksalsyre og deretter å fjerne det dannede La(III) oksalatpresipitatet ved filtrering. Den gjenværende løsningen som finnes, bl. a. N-bis-[2-(1,2-dikarboksy-etoksy)-etyl]-asparginsyre (BCEEAA eller AES) og N-bis-[2-(1,2-dikarboksy-etoksy)-etyl]-amin (BCEEA). WO 99/46234 A1 lærer også at lantan-katalysatoren kan bli presipitert som lantankarbonat og gjenbrukt som slik eller omdannet til lantanoksid eller hydroksid.

[0006] Lantan er en kjent katalysator som kan bli anvendt i Michael addisjon hvori en hydroksylgruppe normalt blir O-alkylert ved addisjon til maleat. Nyttige lantan(III)-forbindelser er lantanmaleat, lantan(III)-nitrat, lantan(III)-klorid, lantanoksid og lantanoktanoat.

[0007] Formålet med den foreliggende oppfinnelsen er å forbedre gjenvinningen av lantankatalysator eller andre lantanoidkatalysatorer fra fremstillingen av asparginsyre dietoksysuccinat.

Sammendrag av oppfinnelsen

- 5 **[0008]** Ifølge den foreliggende oppfinnelsen ble det overraskende funnet at separasjonen av lantanoidkatalysator fra fremstillingen av asparginsyre dietoksysuccinat kan bli vesentlig forbedret ved å innføre et annet chelaterende middel valgt fra iminodiravsyre (ISA) eller etylendiamindiravsyre (EDDS).

Kort beskrivelse av tegningene

10 **[0009]**

Fig. 1 viser partikkelstørrelsefordeling av lantankarbonatpresipitat oppnådd ifølge konvensjonelle teknikker,

Fig. 2 viser partikkelstørrelsefordeling av lantankarbonatpresipitat oppnådd ifølge konvensjonelle teknikker,

- 15 Fig. 3 viser partikkelstørrelsefordeling av lantankarbonatpresipitat oppnådd ifølge den foreliggende oppfinnelsen, og

Fig. 4 viser partikkelstørrelsefordeling av lantankarbonatpresipitat oppnådd ifølge den foreliggende oppfinnelsen.

Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

- 20 **[0010]** I et aspekt ved oppfinnelsen er det tilveiebrakt en fremgangsmåte for å gjenvinne lantanoidkatalysator fra fremstillingen av asparginsyre dietoksysuccinat (AES) omfattende å kontakte en karbonatkilde med en løsning inneholdende lantanoidioner avledet fra fremstillingen og et ytterligere chelaterende middel, dvs. et chelaterende middel forskjellig fra asparginsyre dietoksysuccinat, for å presipitere
25 lantanoidkarbonat, fulgt av å separere det presipiterte lantanoidkarbonatet fra løsningen.

- [0011]** Karbonatkilden er foretrukket et alkalimetallkarbonat eller jordalkalimetallkarbonat eller karbondioksid. Alkalimetallet er foretrukket natrium eller kalium og jordalkalimetallet er foretrukket kalsium eller magnesium. En foretrukket karbonat-
30 kilde er natriumkarbonat.

[0012] De chelaterende midlene er valgt fra iminodiravsyre (ISA) og etylendiaminravsyre (EDDS).

[0013] I en foretrukket utførelsesform med oppfinnelsen blir AES fremstilt ved å reagere dietanolamin med maleat under alkaliske betingelser i nærværet av lantanoidkatalysatoren og et chelaterende middel omfattende ISA som blir dannet in situ ved å tilsette asparginsyre i reaksjonsblandingen der den reagerer med ureagert maleat for å danne ISA.

[0014] I en annen foretrukket utførelsesform med oppfinnelsen blir AES fremstilt ved å reagere dietanolamin med maleat under alkaliske betingelser i nærværet av lantanoidkatalysatoren og et chelaterende middel omfattende EDDS som blir dannet in situ ved å tilsette etylendiamin i reaksjonsblandingen der den reagerer med ureagert maleat for å danne EDDS.

[0015] I et andre aspekt med oppfinnelsen er det tilveiebrakt en fremgangsmåte for fremstillingen av asparginsyre dietoksysuccinat (AES) omfattende å reagere dietanolamin med maleat under alkaliske betingelser i nærværet av en lantanoidkatalysator for å danne asparginsyre dietoksysuccinat. Lantanoidkatalysatoren blir presipitert fra reaksjonsblandingen ved å kontakte lantanoidkatalysatoren med en karbonatkilde og et chelaterende middel for å danne lantanoidkarbonatpresipitat som blir separert og gjenbrukt som slikt som en lantanoidkatalysator i fremstillingen eller omdannet til en annen lantanoidkatalysator for å bli anvendt som en lantanoidkatalysator i fremstillingen. Det chelaterende midlet er forskjellig fra asparginsyre dietoksysuccinat, og valgt fra ISA og EDDS.

[0016] Det separerte lantanoidkarbonatpresipitatet kan bli omdannet til annet salt slik som lantanoid(III)-klorid eller til lantanoid(III)-oksid.

[0017] Karbonatkilden er foretrukket et alkalimetallkarbonat eller jordalkalimetallkarbonat eller karbondioksid. Alkalimetallet er foretrukket natrium eller kalium og jordalkalimetallet er foretrukket kalsium eller magnesium. En foretrukket karbonatkilde er natriumkarbonat.

[0018] AES, ISA og EDDS er foretrukket i formen av alkalimetallsalter eller jordalkalimetallsalter. Foretrukket er alkalimetallsaltene natrium- eller kaliumsalter og foretrukne jordalkalimetallsalter er kalsium- eller magnesiumsalter.

[0019] Lantanoid (tidligere kalt lantanid)-rekken omfatter de femten elementene med atomnumre fra 57 til 71. Foretrukne lantanoidkatalysatorer er lantan (La), praseodym (Pr), neodym (Nd), europium (Eu), dysprosium (Dy), erbium (Er) og ytterbium (Yb).

[0020] En spesielt foretrukket lantanoidkatalysator er en lantanokatalysator, og et spesielt foretrukket lantanoidkarbonat er lantanokarbonat.

[0021] Ifølge oppfinnelsen blir det presipiterte lantanoidkarbonatet, foretrukket lantanokarbonat, foretrukket separert ved filtrering.

[0022] Ifølge oppfinnelsen er det separerte lantanoidkarbonatpresipitatet, foretrukket lantankarbonatpresipitat, foretrukket vesentlig fritt for partikler med en partikkelstørrelse på mindre enn 1 μm , foretrukket mindre enn 2 μm . Vesentlig fritt betyr at mindre enn 5, foretrukket mindre enn 3 volumprosent av partiklene har en

5 partikkelstørrelse mindre enn 1 μm , foretrukket mindre enn 2 μm .

[0023] De chelaterende midlene ISA og EDDS blir normalt kommersielt solgt som deres alkalialter, hovedsaklig som deres natriumsalter og deres former må bli forstått til å inkludere både de frie syrene og deres salter.

Eksempler

10 Referanseeksempel 1. Fremstilling av lantan som karbonat

1. Fremstilling av asparginsyre dietoksysuccinat (AES) med anvendelse av en Laktalysator

[0024] 73,61 g (0,751 mol) maleinanhydrid ble løst i vann med en magnetisk rører og varming til ca. 70 °C. Den vandige maleinsyreløsningen ble overført til en tre-halset
15 kolbe i et forvarmet oljebad. $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ (0,681 mol) ble i småporsjoner satt til maleinsyreløsningen. Tilsetningen ble utført sakte for å kontrollere boblingen forårsaket av karbondioksid. 30,92 g (0,250 mol) dietanolamin (DEA) ble satt til reaksjonsblanding. Etter tilsetningen av DEA ble blandingens temperatur økt til 90 °C. 11,77 g NaOH-løsning (vandig 48 vektprosent) ble satt til reaksjonsblanding, hvorved pH
20 økte til 8.02. Generelt ble pH justert, om nødvendig, samtidig med stikkprøver av en NaOH-løsning (vandig 48 vektprosent). Hensikten var å øke pH til ca. 9 etter 12 timer fra starten av reaksjonen. Den første prøven ble tatt umiddelbart etter NaOH-tilsetningen og justeringen av temperaturen.

[0025] Reaksjonen ble blandet og overvåket ved ca. 90 °C i 24 timer.
25 Prøvetakingsintervallet var for de første fire prøvene 4 timer og mellom prøver 4 og 5 12 timer. Fem prøver ble tatt. Mer nøyaktig informasjon angående betingelsene og konsentrasjonene for reaksjonsblanding er fastsatt i følgende tabell 1.

Tabell 1

Prøve	Reaksjonstid (tt.mm.ss)	AES (mol %)	pH	T °C
1	0.00.00	1,05	8.02	90
2	4.00.00	30,55	9.12	92
3	8.00.00	52,69	9.64	93
4	12.00.00	55,79	9.50	93

Prøve	Reaksjonstid (tt.mm.ss)	AES (mol %)	pH	T °C
5	24.00.00	58,29	9.68	93

2. Presipitering av lantankarbonat

[0026] 431,80 g av sluttproduktet fra syntesen over ble veid i startkolben. 166,82 g (0,472 mol) Na_2CO_3 løsning (vandig 30 vektprosent) ble veid i et presipiteringskar.

5 Na_2CO_3 konsentrasjonen var ca. 2,5 ganger konsentrasjonen av lantan. Blandingen ble plassert nær presipiteringsløsningens overflate. Blandingen ble holdt nær presipiteringskarets væskeoverflate under hele presipiteringen, tross heving av væskeoverflaten. En motorpumpe forer reaksjonsløsningen som skal presipiteres i presipiteringskaret som inneholder karbonatløsningen. Foringshastigheten var ca. 7 g
10 per minutt. Karbonatløsningskaret ble omgitt av en varmtvannskappe. pH for karbonatløsningen var 10.54 og temperaturen 64 °C. Rotasjonshastigheten for blanderen var ca. 15 rpm. Etter avslutning av presipiteringen, ble det observert at presipitatet eventuelt hadde "omsluttet" reaksjonsløsningen i presipiteringskaret.

[0027] Den presipiterte reaksjonsløsningen ble filtrert ved anvendelse av en Büchner-trakt, filterpapir og sug. Det oppnådde filtratet var en gjennomsiktig løsning. Filtratet ble ikke rensset. Det gjenværende presipitatet ble utsatt for en partikkelstørrelses-analyse. Lantaninnhold ble bestemt fra den filtrerte reaksjonsløsningen med XRF og ICP-AES utstyr. Partikkelstørrelsen ble målt med en partikkelstørrelsesanalysator (Malvern Instruments, Mastersizer 2000, Hydro SM dispersjonsenhet for små volum).
20 Resultatene fra partikkelstørrelsesmålingene er vist i vedlagt fig. 1.

[0028] Resultatene i fig. 1 viser at 15,94 % (volum) av partiklene har en størrelse på under 2 μm og den volumveide gjennomsnittsdiameteren er 32.64 μm .

Referanseeksempel 2. Presipitering av lantan som karbonat

1. Fremstilling av asparginsyre dietoksysuccinat (AES) med anvendelse av en La-katalysator

[0029] 98,18 g (1,001 mol) maleinanhydrid ble løst i vann med en magnetisk rører og varming til ca. 70 °C. Den vandige maleinsyreløsningen ble overført til en tre-halset kolbe i et forvarmet oljebad. 0,244 mol $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ble i småporsjoner satt til maleinsyreløsningen. Tilsetningen ble utført sakte i løpet av 5 minutter for å kontrollere
30 boblingen forårsaket av karbondioksid. 30,80 g (0,249 mol) dietanolamin (DEA) ble satt til reaksjonsblandingen. Etter tilsetningen av DEA ble blandingsens temperatur økt

til 90 °C. 70,68 g (0,848 mol) NaOH-løsning (vandig 48 vektprosent) ble satt til blandingen, hvorved pH økte til 8.03.

[0030] Reaksjonen ble blandet og overvåket ved ca. 90 °C i 24 timer.

Prøvetakingsintervallet var for de første fire prøvene 4 timer og mellom prøver 4 og 5 12 timer. Fem prøver ble tatt. Mer nøyaktig informasjon angående betingelsene og konsentrasjonene for reaksjonsblandingen er fastsatt i følgende tabell 2.

Tabell 2

Prøve	Reaksjonstid (tt.mm.ss)	AES (mol %)	pH	T °C
1	0.00.00	0,00	8.03	90
2	4.00.00	25,92	8.36	93
3	8.00.00	46,56	9.24	93
4	12.00.00	50,77	9.47	93
5	24.00.00	57,91	9.54	93

2. Presipitering av lantankarbonat

[0031] 529,39 g av sluttproduktet fra syntesen over ble veid i startkolben. 276,60 g (0,783 mol) Na₂CO₃ løsning (vandig 30 vektprosent) ble veid i et presipiteringskar. Blandingen ble plassert på bunnen av presipiteringskaret. Hastigheten og posisjonen ble justert under presipiteringen hvis presipitatet dannet i presipiteringskaret ble observert å danne omsluttet løsning. En motorpumpe forer reaksjonsløsningen som skal presipiteres i presipiteringskaret som inneholder karbonatløsningen. Foringshastigheten var ca. 7 g per minutt. Karbonatløsningskaret ble omgitt av en varmtvannskappe. pH for karbonatløsningen var 11.59 og temperaturen 62 °C. Blanderens rotasjons-hastigheten var ca. 30 rpm. Blandingen ble fortsatt etter avslutningen av løsnings-foringen i ca. 30 minutter hvorefter blandingen og varmingen ble stoppet.

Presipiteringskarets innhold ble tillatt å roe seg til neste dag. En prøve for partikkel-størrelsesanalyse av presipitatet ble tatt gjennom hele tykkelsen av løsning-presipitat-fasene fra bunnen av presipiteringskaret opp til overflaten.

[0032] Den presipiterte reaksjonsløsningen ble filtrert ved anvendelse av en Büchner-trakt, filterpapir og sug. Det oppnådde filtratet var en gjennomsiktig løsning.

Lantaninnholdet ble bestemt fra den filtrerte reaksjonsløsningen med XRF og ICP-AES utstyr. Partikkelstørrelsen ble målt med en partikkelstørrelsesanalysator (Malvern Instruments, Mastersizer 2000, Hydro SM dispersjonsenhet for små volum). Resultatene fra partikkelstørrelsesmålingene er vist i vedlagt fig. 2.

[0033] Resultatene i fig. 2 viser at 9,26 % (volum) av partiklene har en størrelse på under 2 μm og den volumveide gjennomsnittsdiameteren er 20,26 μm . Eksempel 2 viser at ved å kontrollere presipiteringen, kan mengden av den små delen ($<2 \mu\text{m}$) bli redusert.

5 **Eksempel 1. Presipitering av lantan som karbonat**

1. Fremstilling av en blanding av AES og EDDS

[0034] 98,1 g (1,000 mol) maleinanhydrid ble løst i 258,28 g vann med en magnetisk rører og varming til ca. 70 °C. Den vandige maleinsyreløsningen ble overført til en trehalset kolbe i et forvarmet oljebad. 149,68 g (0,255 mol) $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ presipitat ble tilsatt som et vandig slam til maleinsyreløsningen ($T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$). Tilsettingen ble utført sakte i løpet av 5 minutter for å kontrollere boblingen forårsaket av karbondioksid. pH før tilsettingen av Dietanolamin var 2.38 ($T = 73 \text{ }^\circ\text{C}$). 30,96 g (0,252 mol) dietanolamin ble satt til reaksjonsblandingen. Tilsettingen av dietanolamin til blandingen økte pH til 4.32 ($T = 76 \text{ }^\circ\text{C}$). Blandingens temperatur ble økt til ca. 90 °C. Reaksjonsløsningens pH ble justert ved å tilsette 70,68 g (0,848 mol) NaOH-løsning (vandig 48 vektprosent). Reaksjonsblandingen alkalitet ble justert samtidig med den andre stikkprøven ved å tilsette 4,67 g (0,056 mol) NaOH-løsning (vandig 48 vektprosent), hvorved pH økte til 8.64, og samtidig med den tredje stikkprøven ved å tilsette 7,35 g (0,088 mol) NaOH løsning (vandig 48 vektprosent), hvorved pH økte til 9.05.

[0035] Etter ca. 12 timer fra starten av målingene ble 14,27 g (0,235 mol) etylendiamin tilsatt. Etter tilsettingen av etylendiamin, ble overvåkingsprøver tatt med et mellomrom på en halv time i seks timer. Deretter ble stikkprøveintervallet forlenget. Årsaken til det var den raske syntesen av EDDS fra etylendiamin og maleat, spesielt i den katalyserte reaksjonen. Ved hvert hove ble to prøver tatt. Til en av prøvene ble varm 30 vektprosent Na_2CO_3 -løsning umiddelbart tilsatt for å stoppe reaksjonen katalysert av lantan ved prøvetakingstidspunktet. Den andre prøven ble oppbevart og frosset. Analysene ble utført på prøvene behandlet med karbonatløsningen. Under syntesen ble prøvene tatt ved 23 tidspunkter. Den totale varigheten av syntesene var 60 timer av hvilke de 12 første var ren syntese av AES.

[0036] Mer nøyaktig informasjon angående betingelsene og konsentrasjonene for reaksjonsblandingen er fastsatt i følgende tabell 3.

Tabell 3

Prøve	Reaksjonstid (tt.mm.ss)	EDDS (mol)	AES (mol)	Maleinsyre (%)	pH	T °C
1	0.00.00		2,76	100,00	8.04	96
2	4.00.00		4,89	90,43	7.97	90
3	8.00.00		10,90	84,03	8.30	91
4	12.00.00		37,90	57,36	9.25	90
5	12.15.00	0,00	38,68	59,59	10.33	85
6	12.55.00	10,38	41,00	46,71	10.32	93
7	13.30.00		40,78	39,12	10.57	92
8	14.00.00	35,89	40,83	34,40	10.62	92
9	14.30.00		42,34	34,19	10.70	92
10	15.00.00	58,00	40,98	32,08	10.68	92
11	15.30.00		38,55	30,65	10.68	92
12	16.00.00	73,42	38,76	28,99	10.68	92
13	16.30.00		38,11	26,90	10.58	92
14	17.00.00		38,46	26,61	10.59	92
15	17.30.00		38,75	26,31	10.59	92
16	18.00.00	84,77	38,78	24,56	10.59	92
17	19.00.00		39,15	22,76	10.52	91
18	20.00.00		36,87	20,54	10.52	91
19	22.00.00		38,78	19,42	10.44	91
20	24.00.00	94,84	36,66	17,54	10.37	90
21	36.00.00	100,00	32,90	12,17	10.19	90
22	48.00.00		33,26	9,81	10.04	91
23	60.00.00				9.89	91

[0037] Resultatene i tabell 3 viser at når etylendiamin blir satt til reaksjonsblandingen, vil den starte å reagere med ureagert maleat tilstede i reaksjonsblandingen, mens dannelsen av ytterligere AES blir vesentlig stanset.

[0038] Resultatene viser også at innholdet av EDDS økte til mer enn 50 % av det teoretiske maksimum allerede etter 2-3 timer etter tilsetningen av etylendiamin.

[0039] Resultatene viser i tillegg at etter en reaksjonstid på ca. 36 timer, var utbyttet av AES ca. 33 mol % og utbyttet av EDDS var 100 mol % (basert på opprinnelig etylendiamin).

2. Presipitering av lantankarbonat

[0040] 138,53 g av sluttproduktet fra syntesen over ble veid i startkolben. 80,36 g (0,227 mol) Na_2CO_3 løsning (vandig 30 vektprosent) ble veid i et presipiteringskar. Na_2CO_3 konsentrasjonen var ca. 2,5 ganger konsentrasjonen av lantan. Blandingen ble plassert på bunnen av presipiteringskaret. Hastigheten og posisjonen ble justert under presipiteringen hvis presipitatet dannet i presipiteringskaret ble observert å danne omsluttet løsning. En motorpumpe forer reaksjonsløsningen som skal presipiteres i presipiteringskaret som inneholder karbonatløsningen. Foringshastigheten var ca. 4 g per minutt. Karbonatløsningskaret ble omgitt av en varmtvannskappe. pH for karbonatløsningen var 11.34 og temperaturen 60,3 °C. Reaksjonsblandingens foringstid var ca. 1 time. Rotasjonshastigheten for blanderen var ca. 30 rpm. Blandingen ble fortsatt etter avslutningen av løsningsforingen i ca. 30 minutter hvorefter blandingen og varmingen ble stoppet. Presipiteringskarets innhold ble tillatt å roe seg til neste dag. En prøve for partikkelstørrelsesanalyse av presipitatet ble tatt gjennom hele tykkelsen av løsning-presipitat-fasene fra bunnen av presipiteringskaret opp til overflaten.

[0041] Den presipiterte reaksjonsløsningen ble filtrert ved anvendelse av en Büchner-trakt, filterpapir og sug. Det oppnådde filtratet var en gjennomsiktig løsning. Filtratet ble ikke rensset. Lantaninnholdet ble bestemt fra den filtrerte reaksjonsløsningen med XRF og ICP-AES utstyr. Partikkelstørrelsen ble målt med en partikkelstørrelsesanalysator (Malvern Instruments, Mastersizer 2000, Hydro SM dispersjonsenhet for små volum). Resultatene fra partikkelstørrelsesmålingene er vist i vedlagt fig. 3.

[0042] Resultatene i fig. 3 viser at 0,00 % (volum) av partiklene har en størrelse på under 2 μm og den volumveide gjennomsnittsdiameteren er 11,08 μm . Eksempel 1 viser at nærværet av EDDS i presipiteringen av lantankarbonat forbedrer kvaliteten av presipitatet slik at den små delen (<2 μm) ikke er til stede i det hele tatt og partikkelstørrelsefordelingen er svært jevn.

Eksempel 2. Presipitering av lantan som karbonat

1. Fremstilling av en blanding av AES og ISA

[0043] 98,06 g (1,000 mol) maleinanhydrid ble løst i 258,40 g vann med en magnetisk rører og varming til ca. 70 °C. Den vandige maleinsyreøsningen ble overført til en tre-

halset kolbe i et forvarmet oljebad. 148,70 g (0,263 mol) $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ presipitat ble tilsatt som et vandig slam til maleinsyreløsningen. Tilsetningen ble utført sakte i løpet av 5 minutter for å kontrollere boblingen forårsaket av karbondioksid. Før tilsetningen av dietanolamin var pH 2.28 ($T = 71^\circ\text{C}$). 31,14 g (0,252 mol) dietanolamin ble satt til reaksjonsblandingen. Dietanolamintilsetningen til blandingen økte pH til 4.08 ($T = 73^\circ\text{C}$). Blandingens temperatur ble økt til ca. 90°C . pH for reaksjonsblandingen ble justert ved å tilsette 77,61 g (0,931 mol) NaOH-løsning (vandig 48 vektprosent). Reaksjonsblandingen alkalitet ble justert samtidig med den andre stikkprøven ved å tilsette 4,47 g (0,054 mol) NaOH-løsning (vandig 48 vektprosent), for å øke pH til 8.55, og samtidig med den tredje prøven ved å tilsette 7,35 g (0,088 mol) NaOH-løsning (vandig 48 vektprosent), for å øke pH til 9.05.

[0044] Etter 12 timer fra starten av målingene ble 61,71 g (0,459 mol) DL-asparginsyre tilsatt og pH for reaksjonsblandingen redusert til 5.60 ($T = 85^\circ\text{C}$). Alkaliteten ble gjenopprettet ved å tilsette 74,00 g (0,888 mol) NaOH-løsning (vandig 48 vektprosent) og pH økte til 9.98 ($T = 93^\circ\text{C}$). Etter tilsetningen av asparginsyre og alkalisk overvåking, ble prøver tatt med et mellomrom på en halv time i seks timer. Deretter ble stikkprøveintervallet forlenget. Årsaken til det var den raske syntesen av ISA fra asparginsyre og maleat, spesielt i den katalyserte reaksjonen. Ved hvert høve ble to prøver tatt. Til en av prøvene ble varm 30 vektprosent Na_2CO_3 -løsning umiddelbart tilsatt for å stoppe reaksjonen katalysert av lantan ved prøvetakingens tidspunkt. Den andre prøven ble oppbevart og frosset. Analysene ble utført på prøvene behandlet med karbonatløsningen. Under syntesen ble prøvene tatt ved 23 tidspunkter. Den totale varigheten av syntesene var 60 timer av hvilke de 12 første var ren syntese av AES.

[0045] Mer nøyaktig informasjon angående betingelsene og konsentrasjonene for reaksjonsblandingen er fastsatt i følgende tabell 4.

Tabell 4

Prøve	Reaksjonstid (tt.mm.ss)	ISA (mol %)	AES (mol %)	Maleinsyre (%)	pH	T °C
1	0.00.00		2,69	100,00	8.13	97
2	4.00.00		5,64	92,37	8.26	90
3	8.00.00		18,03	78,90	8.42	92
4	12.15.00		37,14	69,90	9.53	93
5	12.35.00	2,15	34,38	62,82	9.98	93
6	13.05.00	6,88	34,04	59,04	9.98	92

Prøve	Reaksjonstid (tt.mm.ss)	ISA (mol %)	AES (mol %)	Maleinsyre (%)	pH	T °C
7	13.35.00	10,72	36,13	57,41	9.98	91
8	14.05.00	13,15	37,12	57,13	10.06	91
9	14.35.00	18,56	38,80	55,98	10.05	91
10	15.05.00	19,78	35,79	48,51	10.07	91
11	15.35.00	22,58	38,15	51,42	10.12	91
12	16.05.00	24,99	36,29	50,36	10.17	91
13	16.35.00	27,48	36,42	47,06	10.12	91
14	17.05.00	29,53	36,29	46,20	10.10	91
15	17.35.00	31,47	37,06	45,67	10.09	91
16	18.05.00	33,52	36,15	43,90	10.12	91
17	19.05.00	37,02	36,21	41,27	10.06	92
18	20.05.00	40,20	36,22	40,72	10.13	93
19	22.05.00	45,93	36,16	37,64	10.15	92
20	24.05.00	50,59	34,84	35,48	10.15	91
21	36.05.00	67,78	33,19	24,15	10.21	92
22	48.05.00	75,90	31,62	18,13	10.07	93
23	60.05.00				10.16	92

[0046] Resultatene i tabell 4 viser at når asparbinsyre blir satt til reaksjonsblandingen, vil den starte å reagere med ureagert maleat tilstede i reaksjonsblandingen, mens dannelsen av ytterligere AES blir vesentlig stanset.

- 5 **[0047]** Resultatene viser i tillegg at etter en reaksjonstid på ca. 24 timer, var utbyttet av AES ca. 35 mol % og utbyttet av ISA var ca. 50 mol % (basert på opprinnelig asparbinsyre).

2. Presipitering av lantankarbonat

- 10 **[0048]** 238,96 g av sluttproduktet fra syntesen over ble veid i startkolben. 110,30 g (0,312 mol) Na_2CO_3 løsning (vandig 30 vektprosent) ble veid i et presipiteringskar. Na_2CO_3 konsentrasjonen var ca. 2,5 ganger konsentrasjonen av lantan. Blandingen ble plassert på bunnen av presipiteringskaret. Hastigheten og posisjonen ble justert under

presipiteringen hvis presipitatet dannet i presipiteringskaret ble observert å danne omsluttet løsning. En motorpumpe forer reaksjonsløsningen som skal presipiteres i presipiteringskaret som inneholder karbonatløsningen. Foringshastigheten var ca. 3,5 g per minutt. Karbonatløsningskaret ble omgitt av en varmtvannskappe. pH for karbonatløsningen var 11.24 og temperaturen 68,5 °C. Reaksjonsblandingens foringstid var litt over 1 time. Blanderens rotasjonshastighet var ca. 30 rpm. Blandingen ble fortsatt etter avslutningen av løsningsforingen i ca. 30 minutter hvorefter blandingen og varmingen ble stoppet. Presipiteringskarets innhold ble tillatt å roe seg til neste dag. En prøve for partikkelstørrelsesanalyse av presipitatet ble tatt gjennom hele tykkelsen av løsning-presipitat-fasene fra bunnen av presipiteringskaret opp til overflaten.

[0049] Den presipiterte reaksjonsløsningen ble filtrert ved anvendelse av en Büchner-trakt, filterpapir og sug. Det oppnådde filtratet var en gjennomsiktig løsning. Filtratet ble ikke rensset. Lantaninnholdet ble bestemt fra den filtrerte reaksjonsløsningen med XRF og ICP-AES utstyr. Partikkelstørrelsen ble målt med en partikkelstørrelsesanalysator (Malvern Instruments, Mastersizer 2000, Hydro SM dispersjonsenhet for små volum). Resultatene fra partikkelstørrelsesmålingene er vist i vedlagt fig. 4.

[0050] Resultatene i fig. 4 viser at 0,00 % (volum) av partiklene har en størrelse på under 2 µm og den volumveide gjennomsnittdiameteren er 9,71 µm. Eksempel 2 viser at nærværet av ISA i presipiteringen av lantankarbonat forbedrer kvaliteten av presipitatet slik at den små delen (<2 µm) ikke er til stede i det hele tatt og partikkelstørrelsefordelingen er svært jevn.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for å gjenvinne lantanoidkatalysator fra fremstillingen av asparginsyre dietoksysuccinat omfattende å kontakte en karbonatkilde med en løsning
5 inneholdende lantanoidioner avledet fra fremstillingen og et chelaterende middel forskjellig fra asparginsyre dietoksysuccinat, for å presipitere lantanoidkarbonat, fulgt av å separere det presipiterte lantanoidkarbonatet fra løsningen hvori det chelaterende midlet er iminodiravsyre eller etylendiamindiravsyre.

10 2. Fremgangsmåten ifølge kra 1 hvori karbonatkilden er et alkalimetallkarbonat eller jordalkalimetallkarbonat eller karbondioksid.

3. Fremgangsmåten ifølge krav 1 eller 2 hvori asparginsyre dietoksysuccinatet blir fremstilt ved å reagere dietanolamin med maleat under alkaliske betingelser i
15 nærværet av lantanoidkatalysatoren, og hvori iminodiravsyren blir dannet in situ ved å tilsette asparginsyre i reaksjonsblandingen der den reagerer med ureagert maleat for å danne iminodiravsyre.

4. Fremgangsmåten ifølge krav 1 eller 2 hvori asparginsyre dietoksysuccinatet
20 blir fremstilt ved å reagere dietanolamin med maleat under alkaliske betingelser i nærværet av lantanoidkatalysatoren, og hvori etylendiamindiravsyren blir dannet in situ ved å tilsette etylendiamin i reaksjonsblandingen der den reagerer med ureagert maleat for å danne etylendiamindiravsyre.

25 5. Fremgangsmåten ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 4, hvori det presipiterte lantanoidkarbonatet blir separert ved filtrering.

6. Fremgangsmåten ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 5, hvori det separerte lantanoidkarbonatpresipitatet inneholder mindre enn 5 volumprosent av
30 partikler med en partikkelstørrelse mindre enn 1 μm .

7. Fremgangsmåten ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 5, hvori det separerte lantanoidkarbonatpresipitatet inneholder mindre enn 3 volumprosent av
partikler med en partikkelstørrelse mindre enn 1 μm .

35 8. Fremgangsmåten ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 7, hvori lantanoidkatalysatoren er lantankatalysator og lantanoidkarbonatet er lantankarbonat.

9. Fremgangsmåte for fremstillingen av asparbinsyre dietoksysuccinat omfattende å reagere Dietanolamin med maleat under alkaliske betingelser i nærværet av en lantanoidkatalysator for å danne asparbinsyre dietoksysuccinat, lantanoidkatalysatoren blir presipitert fra reaksjonsblandingen ved å kontakte lantanoidkatalysatoren med en karbonatkilde og et chelaterende middel for å danne lanthanoidkarbonatpresipitat som blir separert og gjenbrukt som slik som en lantanoidkatalysator i fremgangsmåten eller omdannet til annen lantanoidkatalysator for å bli anvendt som en lantanoidkatalysator i fremgangsmåten, det chelaterende midlet er forskjellig fra asparbinsyre dietoksysuccinat, hvori det chelaterende midlet er iminodiravsyre eller etylendiamindiravsyre.

10. Fremgangsmåten ifølge kra 9 hvori karbonatkilden er et alkalimetallkarbonat eller jordalkalimetallkarbonat eller karbondioksid.

11. Fremgangsmåten ifølge krav 9 eller 10, hvori det presipiterte lantanoidkarbonatet blir separert ved filtrering.

12. Fremgangsmåten ifølge et hvilket som helst av kravene 9 til 11, hvori det separerte lantanoidkarbonatpresipitatet inneholder mindre enn 5 volumprosent av partikler med en partikkelstørrelse mindre enn 1 μm .

13. Fremgangsmåten ifølge et hvilket som helst av kravene 9 til 11, hvori det separerte lantanoidkarbonatpresipitatet inneholder mindre enn 3 volumprosent av partikler med en partikkelstørrelse mindre enn 1 μm .

14. Fremgangsmåten ifølge et hvilket som helst av kravene 9 til 13, hvori lantanoidkatalysatoren er lantankatalysator og lantanoidkarbonatet er lantankarbonat.

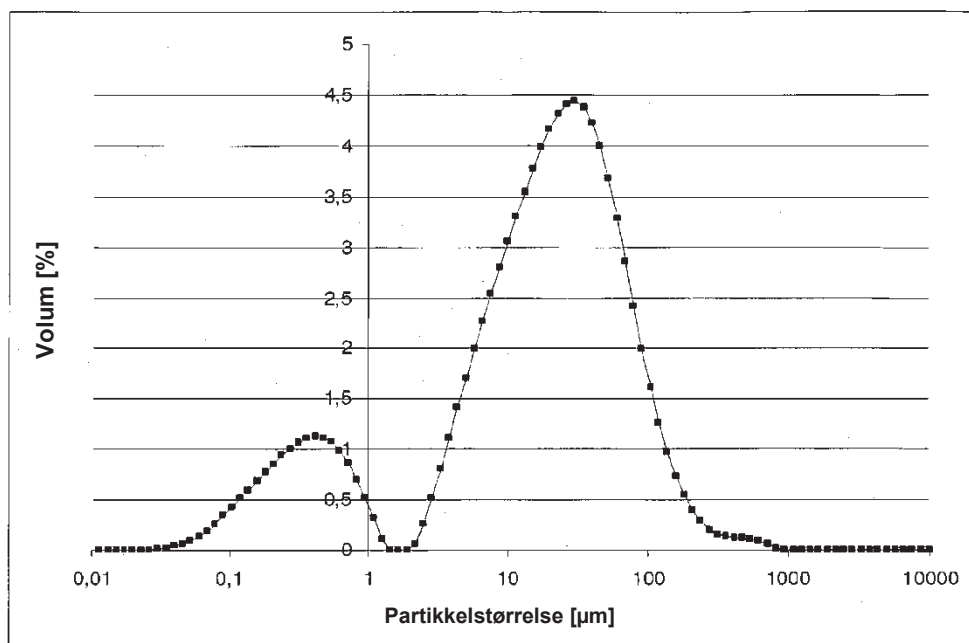


Fig. 1

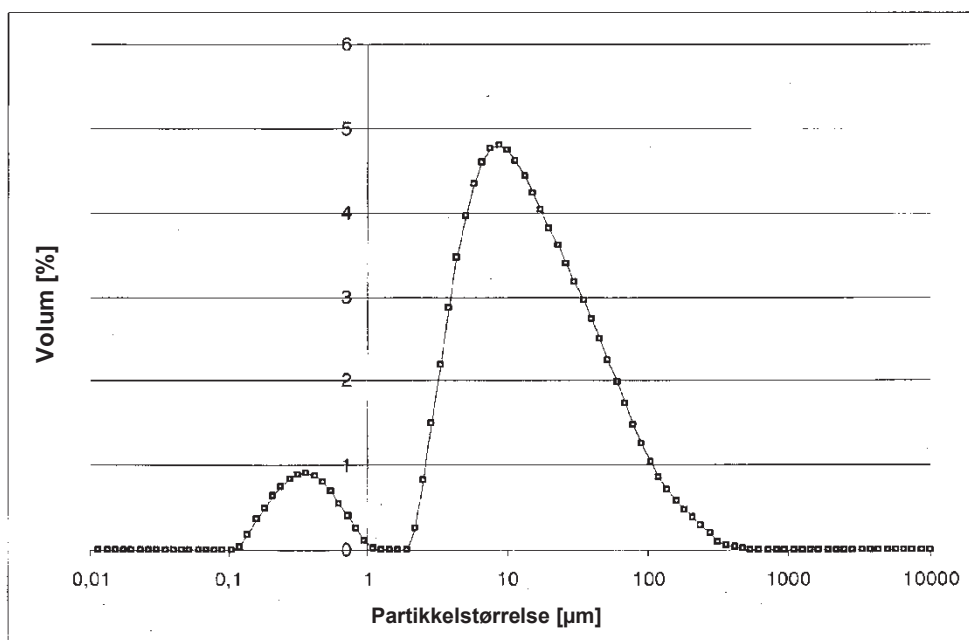


Fig. 2

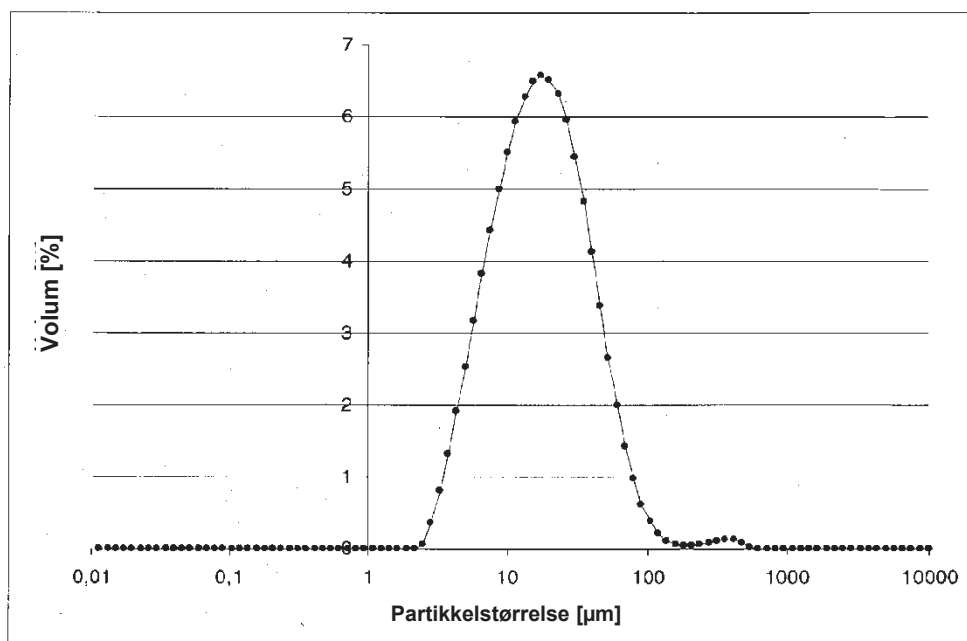


Fig. 3

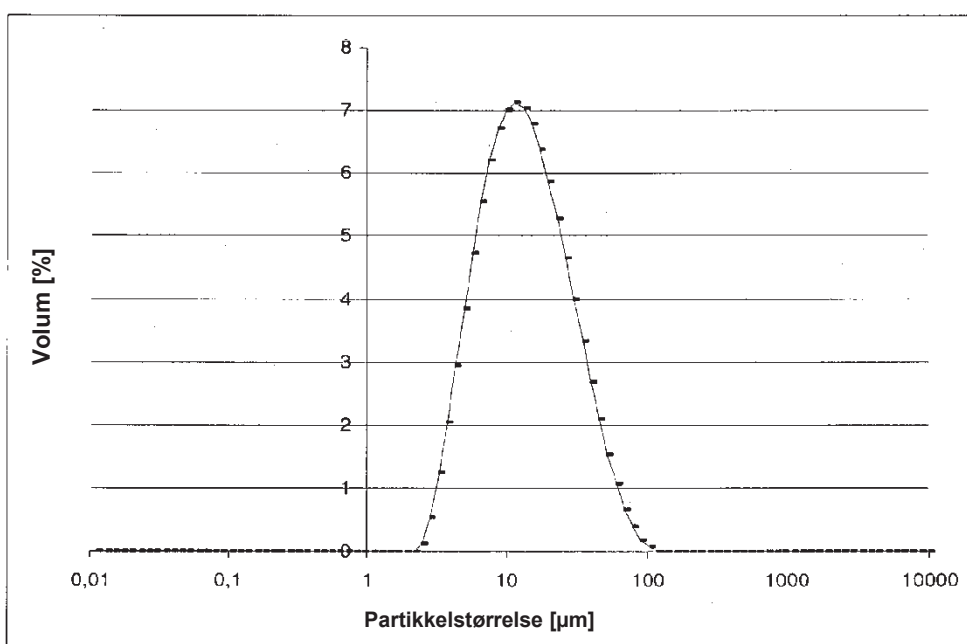


Fig. 4