

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 771076 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 771076

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C02C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 05.04.1977

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 05.04.1977

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 08.10.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

07.04.1976 DE 2615036

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Erdölchemie Gesellschaft, Köln, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Ennenbach Karl-Heinz, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Schorsch, Reinhard, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Mayer, Adolf, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä tyypiyhdisteiden poistamiseksi akrylinitriilivalmistuksen jätevesistä

Färfarande för avlägsnande av kväveföreningar ur avvatten vid akrylnitrilframställning

Menetelmä typpiyhdisteiden poistamiseksi akryylnitriilivalmistuksen jätevesistä - Förfarande för avlägsnande av kväveföreningar ur avvatten vid akrylnitriilframställning

Esiteltävä keksintö kohdistuu typpiyhdisteiden, esimerkiksi nitriilien ja syanidien poistamiseen jätevedestä, jota muodostuu laitteistossa valmistettaessa akryylnitriiliä propyleeniä ja ammoniakkia hapettamalla hapen avulla kaasufaasissa.

Kaikille tunnetuille menetelmille valmistettaessa akryylnitriiliä propyleenistä, ammoniakista ja ilmasta on yhteistä, että reaktiokaasut akryylnitriilin lisäksi sisältävät huomattavia määriä asetonitriiliä ja sinihappoa ja että nämä yhdisteet poistetaan reaktiokaasusta pesu- ja tislaukskolonneista muodostuvassa käsittelysystemissä ja akryylnitriili ja sinihappo toisaalta ja asetonitriili toisaalta eroitetaan (vert. DOS 1.920.083, US 3,442.771, belg. pat. 593.630, belg. pat. 690.877, US 3.399.120).

Kaikissa tapauksissa täytyy tästä käsittelysystemistä erottaa niin paljon vettä, kuin reaktio-osassa, pääasiassa hapetusreak-

tiossa reaktorissa muodostuu. Reaktiovesimäärä on noin 2 tonnia tonnia kohti valmistettua akryylnitriiliä. Tämä vesi sisältää, jos se on saatu esimerkiksi DOS 1.920.083 tai belg.pat. 690.877 esittämän menetelmän avulla, niin paljon myrkyllisiä ja biologisesti hajoamattomia orgaanisia yhdisteitä, että sitä ei ilman esikäsitteilyä voida puhdistaa biologisesti toimivassa selkeytyslaitteessa.

Toisessa vaiheessa voidaan tästä jätevedestä käsittelemällä vesihöyryllä tislaukskolonnissa hävittää niin paljon myrkyllisiä aineita, että poistamalla korkealla kiehuvat ja hartsimaiset yhdisteet höyrystämällä saadaan biologisesti hajoantuvaa jätevettä (DOS 2.050.722). Biologisen selkeytyslaitoksen, johon syötetään tätä vettä, poisto sisältää tosin vielä niin paljon typpi yhdisteitä, mukaanluettuna ammoniakkia, että kaikissa maissa ei ole mahdollista päästää tätä poistoa sulkualtaaseen - edustaahan jo kokonaistypen painosuhte kokonaishiileen selkeytyslaitoksen poistossa sulkualtaan biologiselle toiminnalle kriittistä arvoa. Se ei saisi olla suurempi kuin 1:20.

Tarkoituksenmukaisinta on poistaa typpiyhdisteitä akryylnitriililaitoksen jätevedestä niin paljon ennen sen johtamista selkeytyslaitokseen, että poistossa säilyy vaadittava kokonaistypen suhte kokonaishiileen.

Tämä vaatimus voidaan toteuttaa siten, että typpiyhdisteet, jolloin on kyse muun muassa ammoniakista, syanideista, nitriileistä kuten akryylnitriilistä ja asetonitriilistä ja dinitriileistä kuten fumaarihappodinitriilistä, maleiinihappodinitriilistä ja meripihkahappodinitriilistä, saippuoidaan alkaalisen hydrolyysin avulla ja muodostunut ammoniakkia, yhdessä ennestään olevan ammoniakin kanssa poistetaan (vert. Organikum, Organischchemisches Grundpraktikum 3. aufl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964, sivut 389-390).

Alkaalisessa hydrolyysissä esiintyy kuitenkin probleemoja, koska se pienillä alkaalimäärillä johtaa vain osaksi tulokseen. Siten, lisättäessä 0,5 % natriumhydroksidia ja keittäen 2 tuntia palauttaen, akryylnitriili ja asetonitriili hajoavat täysin, kun taas sinihappoon ei tapahdu vaikutusta. Fumaarihappo-, maleiinihappo- ja meripihkahappodinitriilit poistuvat vain osaksi (vert. esimerkki 2).

Kloorin tai hypokloriitin lisääminen typpiyhdisteiden poistamiseksi jätevedestä ei myöskään tule kyseeseen, koska reagoittumattomat jäännökset aiheuttavat jäteveden likaantumisen edelleen.

Vetyperoksidin ja muiden perhappiyhdisteiden lisääminen jäteveteen ennen sen johtamista selkeytyslaitteistoon, kuten ranskalaisissa patenttikirjoituksissa 1 560 450 ja 1 564 915 on esitetty, johtaa tosin syanidien poistoon, kuitenkin vain, jos samanaikaisesti lisätään katalyytiksi metalli-ioneja kuten kupari-II-ioneja, jotka kuitenkin itse ovat epäpuhtauksia ja aiheuttavat biologisissa selkeytyslaitoksissa huomattavaa myrkyttymistä (vert. Liebmann, Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie II, Verlag Oldenbourg, München 1960, sivut 353-356; 816-823).

Nyt on löydetty menetelmä typpiyhdisteiden poistamiseksi jätevedestä, joita yhdisteitä syntyy akryylnitriilin valmistuslaitoksissa hapettamalla kaasufaasissa propyleeniä ja ammoniakkaa hapella, jolle menetelmälle on tunnusomaista se, että jätevettä käsitellään pienillä määrillä natriumhydroksidia ja vetyperoksidia.

Typpiyhdisteistä, joita keksinnön mukaisen menetelmän avulla voidaan poistaa akryylnitriilivalmistuksen jätevedestä, mainittakoon seuraavat: syanidit ja sinihappo, asetonitriili, propionitriili, butyronitriili, akryylnitriili, metakryylnitriili, krotonihapponitriili (cis ja trans), alkyylisyaniidit, fumaarihappodinitriili, maleiinihappodinitriili, meripihkahappodinitriili, formaldehydin syaanihydriini, asetaldehydi, akroleiini-asetoni. Jokaiselle ammattimiehelle on luonnollisesti selvää, että näiden lisäksi voi esiintyä joukko tähänmennessä tunnistamattomia N-pitoisia yhdisteitä.

Keksinnön mukainen menetelmä on erikoisen sopiva nitriilien ja syanidien poistamiseen tämän tapaisista jätevesistä. Yleensä on kyse jätevedestä, jota käytetään pesuvedenä käsittelyosassa reaktiotuotteiden poistamiseen reaktiokaasusta hapetettaessa kaasufaasissa propyleeniä ja ammoniakkaa akryylnitriilin ja asetonitriilin erottamiseksi. Aivan erikoisesti käsitellään keksinnön mukaisessa menetelmässä jätevettä, josta tislaukskolonnissa on höyryllä käsittelemällä poistettu biologisessa selektyslaitoksessa myrkkyyinä vaikuttavat yhdisteet. Yleensä poistetaan sellaisen höyrykäsittelyn jälkeen tislaukskolonnissa vielä korkealla kiehuvat ja hartsimaiset yhdisteet höyrystämällä. Tähän esikäsitteilyyn on erikoisen sopiva 7-20 jakopohjalla varustettu kolonni.

Esimerkiksi käsitellään jätevettä keksinnön mukaisen mene-

telmän avulla 0,01-5 paino-%:lla natriumhydroksidia ja 0,01- 5 paino-%:lla peroksidia, edullisesti 0,05-0,5 paino-%:lla natriumhydroksidia ja 0,05-0,5 paino-%:lla vetyperoksidia. Natriumhydroksidi ja vetyperoksidi lisätään vesiliuoksina erikseen ja sekoitettuna. Vetyperoksidia lisätään sellaisenaan, so. 10-70 paino-%:n kaupallisina liuoksina, kuitenkin voidaan käyttää myös laimeampia liuoksia, esimerkiksi 3-prosenttista.

Vapaan vetyperoksidin asemesta voidaan käyttää myös yhdisteitä, jotka reaktio-olosuhteissa kehittävät vetyperoksidia, kuten alkali- ja maa-alkaliperoksideja, vetyperoksidin orgaanisia tai epäorgaanisia liittymisyhdisteitä, kuten virtsa-aineperoksidia. Lisäksi ovat tehokkaita myös aktiivihapetta kehittävät yhdisteet. Näitä ovat perboraatit, perkarbonaatit ja persulfaatit.

Natriumhydroksidi voidaan lisätä 50 paino-%:iin asti olevana vesiliuoksena. Tällöin käytetään yleensä noin 80-180°C, edullisesti 100-150°C olevia lämpötiloja. Keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää normaalipaineessa tai ylipaineessa. Yleensä kyseeseen tuleva painealue on 0-8 baaria, edullisesti 0-4 baaria. Natriumhydroksidin ja vetyperoksidin vaikutusaikaa jäteveden voidaan säätää samankaltaisesti tapahtuvan typpiyhdisteiden poistumisen mukaan yksinkertaisten analyttisten kokeiden avulla. Yleensä käytetään 6 sekunnista 90 minuuttiin olevia käsittelyaikoja, edullisesti 1-30 minuuttia. NaOH/H₂O₂-käsittelyyn voi tarvittaessa liittyä eroitustislauus ja eroitushöyrystys muodostuneen ammoniakkin poistamiseksi Ammoniakin poisto voidaan luonnollisesti suorittaa myös siten, että saadaan haluttu kokonaistypen ja kokonaishiilen välinen painosuhte, esimerkiksi 1:20.

Oli yllättävää ja edeltä arvaamatonta, että typpiyhdisteiden hävittämiseksi tarvitaan vain natriumhydroksidin ja vetyperoksidin pienten määrien lisäys ja että voidaan luopua katalyyttien, korkeiden paineiden ja lämpötilojen käyttämiseltä samoinkuin suurista natriumhydroksidipitoisuuksista.

Keksinnön mukaisen menetelmän eräs erikoisen teknillinen ja taloudellinen etu perustuu siihen, että jo 125-135°C olevissa lämpötiloissa ja 1,3-2,2 baaria olevissa paineissa saatava jätevesi tarvitsee natriumhydroksidin ja vetyperoksidin lisäyksen jälkeen johtaa vain sopivan viipymisaikasäiliön lävitse, ennenkuin se sopivassa poistolaitteessa puhdistetaan ammoniakista.

Ammoniakin eroittamisesta voidaan määrätyissä olosuhteissa luopua, jos joko sekoitettaessa muita typpiköyhiä jätevesiä voidaan saada haluttu typen ja hiilen suhde tai typpipitoisuudelle ei aseteta mitään merkitystä. Tällöin on etuna se, että käsittelyssä syanidipitoisuus laskee pienemmäksi kuin 1 ppm, mikä biologisen puhdistusvaiheen jälkeen johtaa syanidipitoisuuksiin, jotka ovat pienempiä kuin 0,1 ppm.

Keksinnön mukaista menetelmää käytetään yleensä seuraavasti:

Akryylinitriilitoksesta 100-150°C olevassa lämpötilassa saatavaan jäteveteen lisätään annostuslaitteen avulla niin paljon natriumhydroksidiliuosta ja vetyperoksidiliuosta, että saavutetaan halutut pitoisuudet. Jos saapuvan veden lämpötila ei ole riittävä, täytyy esimerkiksi lämmönvaihtimen avulla nostaa veden lämpötilaa ennen natriumhydroksidin ja vetyperoksidin lisäämistä tai välittömästi sen jälkeen. Jätevesi virtaa sitten säiliön lävitse, jonka koko on mitattu siten, että saavutetaan haluttu viipymisaika. Viipymisaikaa varten varatusta säiliöstä poistumisen jälkeen poistetaan jätevedestä sopivassa kolonnissa paine, tulolämpötilasta riippuen täytyy tätä kolonnia lämmittää lisäksi esimerkiksi kierto höyrystimen avulla. Kolonnin hupusta poistetaan niin paljon ammoniakkaa sisältävää vettä ja palautetaan akryylinitriililaitokseen, että kolonnin pohjalta poistuva ja jäädyttäjän läpivirtaava jätevesi sisältää vain niin paljon typpiyhdisteitä, kuin vaaditaan syöttöä varten biologiseen selkeytyslaitokseen tai suoraan sulkualtaaseen.

Koska rajoitukset jäteveden typpiyhdisteiden pitoisuuden suhteen ovat erilaisia eri paikkakunnilla, täytyy menetelmä sovittaa kulloisiinkin paikallisiin olosuhteisiin. On itsestään selvää, että tapauksessa, joissa se on mahdollista, voidaan luopua paisutushöyrystyksestä.

Esimerkki 1

Akryylinitriililaitoksesta saadun jäteveden, josta myrkylliset aineet ja korkealla kiehuvat sekä hartsimaiset yhdisteet oli poistettu, koostumus oli seuraava:

pH	10,1	Meripihkahappodinitriiliä	108 ppm
Syanidia	78 ppm	Tuntemattomia aineosia	1600 ppm
Akryylinitriiliä	20 ppm	CSB	1200 mg/l
Asetonia	2 ppm		

Lisättiin 0,1 paino-% natriumhydroksidia ja 0,1 paino-% H_2O_2 ja jätevedettä käsiteltiin 30 minuuttia $110^{\circ}C$:ssa ja 1,3 baarin paineessa. Lopuksi tislattiin pois ylikuumennusenergiaa käyttäen noin 3 paino-%.

Veden koostumus oli tällöin seuraava:

pH	11,6	Meripihkahappodinitriiliä	1 ppm
Syanidia	0,3 ppm	Tuntemattomia aineosia	53 ppm
Akryylnitriiliä	1 ppm	NH_3	40 ppm
Asetonitriiliä	1 ppm	CBS	1200 mg/l

Esimerkki 2

Akryylnitriililaitoksesta saadun jäteveden, josta myrkylliset aineet ja korkealla kiehuvat sekä hartsimaiset yhdisteet oli poistettu, koostumus oli seuraava:

pH	9,8	Meripihkahappodinitriiliä	168 ppm
Syanidia	197 ppm	Tuntemattomia aineosia	1700 ppm
Akryylnitriiliä	18 ppm	NH_3	510 ppm
Asetonitriiliä	2 ppm	CSB	1500 mg/l
Asetonia	2 ppm		

Lisättiin 0,05 paino-% natriumhydroksidia ja 0,05 paino-% H_2O_2 ja jätevedettä käsiteltiin sitten 40 minuuttia $102^{\circ}C$:ssa ja 1,1 baarin paineessa. Lopuksi poistettiin tislaamalla ylikuumennusenergiaa käyttäen 3 paino-%. Veden koostumus oli tällöin seuraava:

pH	10,6	Meripihkahappodinitriiliä	-
Syanidia	0,7 ppm	Tuntemattomia aineosia	40 ppm
Akryylnitriiliä	-	NH_3	60 ppm
Asetonitriiliä	-	CSB	1400 mg/l
Asetonia	-		

Esimerkki 3

Akryylnitriililaitoksesta saadun jäteveden, josta myrkylliset aineet ja korkealla kiehuvat sekä hartsimaiset yhdisteet oli poistettu, koostumus oli seuraava:

pH	10,2	Meripihkahappodinitriiliä	94 ppm
Syanidia	73 ppm	Tuntemattomia aineosia	2300 ppm
Akryylnitriiliä	27 ppm	NH_3	500 ppm
Asetonitriiliä	4 ppm	CBS	1400 mg/l
Asetonia	4 ppm		

Lisättiin 0,5 paino-% natriumhydroksidia ja 0,2 paino-% vetyperoksidia ja käsiteltiin 3 minuuttia 138^oC:ssa ja 4 baarin paineessa. Veden koostumus oli tällöin seuraava:

pH	12,9	Meripihkahappodinitriiliä	4 ppm
Syanidia	0,6 ppm	Tuntemattomia aineosia	89 ppm
Akryylinitriiliä	-	NH ₃	800 ppm
Asetonitriiliä	2 ppm	CBS	1400 mg/l
Asetonia	-		

Esimerkki 4 (vertailu)

Lisättiin 0,5 paino-% natriumhydroksidia esimerkin 1 mukaisen koostumuksen omaavaan jäteveteen ja keitettiin 2 tuntia palauttaen. Tämän jälkeen poistettiin noin 3 paino-% tislamalla.

Veden koostumus oli tällöin seuraava:

pH	13,0	Meripihkahappodinitriiliä	83 ppm
Syanidia	69 ppm	Tuntemattomia aineosia	583 ppm
Akryylinitriiliä	1 ppm	NH ₃	58 ppm
Asetonitriiliä	1 ppm	CBS	1200 ppm

Esimerkki 5 (vertailu)

Lisättiin 0,3 paino-% vetyperoksidia esimerkissä 1 esitetyn koostumuksen omaavaan jäteveteen ja käsiteltiin sitä 30 minuuttia 7 baarin paineessa ja 170^oC:n lämpötilassa. Sitten poistettiin tislamalla noin 3 paino-%.

Veden koostumus oli tällöin seuraava:

pH	9,4	Meripihkahappodinitriiliä	37 ppm
Syanidia	11 ppm	Tuntemattomia aineosia	386 ppm
Akryylinitriiliä	5 ppm	NH ₃	43 ppm
Asetonitriiliä	1 ppm	CBS	1150 ppm

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä typpiyhdisteiden poistamiseksi jätevedestä, jota saadaan valmistettaessa akryylinitriiliä propyleeniä ja ammoniakkia hapettamalla hapen avulla kaasufaasissa, t u n n e t t u siitä, että jätevettä käsitellään pienillä määrillä natriumhydroksidia ja vetyperoksidia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jäteveteen lisätään 0,01-5 paino-% natriumhydroksidia ja 0,01-5 paino-% vetyperoksidia.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jäteveden käsittely suoritetaan 80-180°C:n lämpötilassa.

4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jäteveden käsittely suoritetaan 0-8 baarin paineessa.

5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jäteveden käsittelyä suoritetaan 0,1-10 minuuttia.

6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jäteveden käsittely suoritetaan sen sisältämien nitriilien ja syanidien poistamiseksi.

7. Patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jäteveden käsittelyssä muodostunut ammoniakki poistetaan sinänsä tunnetulla tavalla käsittelyn aika tai sen jälkeen.

8. Patenttivaatimusten 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsitellään jätevettä, jota käytetään valmistusosassa pesuvedenä reaktiotuotteiden poistamiseksi reaktiokaasusta hapettaessa ammoniakkia ja propyleeniä kaasufaasissa akryylinitriiliin ja asetonitriiliin eroittamiseksi.

9. Patenttivaatimusten 1-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsitellään jätevettä, joka käsittelemällä tislaukskolonnissa höyryllä on puhdistettu biologisessa selkeytyslaitoksessa myrkyllisinä vaikuttavista yhdisteistä.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että höyrykäsittelyn jälkeen tislaukskolonnissa eroitetaan korkealla kiehuvat ja hartsimaiset yhdisteet.

11. Patenttivaatimusten 8-10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislaukskolonnina käytetään 7-20 jakopohjalla varustettua kolonnia.

Patentkrav:

1. Förfarande för avlägsnande av kväveföreningar ur avloppsvatten, vilket uppkommer i anläggningar för alstrande av akrylnitril genom oxidation i gasfas av propylen och ammoniak med syre, k ä n n e t e c k n a t därav, att man behandlar avloppsvattnet med små mängder natriumhydroxid och väteperoxid.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man tillsätter avloppsvattnet 0,01-5 vikt-% natronlut och 0,01-5 vikt-% väteperoxid.
3. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att behandlingen av avloppsvattnet utföres vid temperaturer från 80-180°C.
4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att behandlingen av avloppsvattnet utföres vid tryck från 0 till 8 bar.
5. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att behandlingen av avloppsvattnet utföres under en tid av 0,1 till 90 minuter.
6. Förfarande enligt patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att behandlingen av avloppsvattnet sker för avlägsnande av i det samma innehållna nitriler och cyanider.
7. Förfarande enligt patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att det under avloppsvattenbehandlingen bildade ammoniaket avlägsnas på i och för sig känt sätt under eller efter behandlingen.
8. Förfarande enligt patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t därav, att man behandlar avloppsvatten, vilket utnyttjats som tvättvatten i uppberedningssteget för avlägsnande av reaktionsprodukten vid gasfasoxidationen av propylen och ammoniak ur reaktionsgasen för separerande av akrylnitril och acetonitril.
9. Förfarande enligt patentkraven 1-8, k ä n n e t e c k n a t därav, att man behandlar avloppsvatten, vilket i en destillationskolonn genom behandling med ånga befriats från föreningar som i en biologisk klarningsanläggning verkar som gifter.
10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att efter behandlingen med ånga i en destillationskolonn separeras högkokande och hartsartade föreningar.
11. Förfarande enligt patentkraven 8-10, k ä n n e t e c k n a t därav, att som destillationskolonn används en kolonn med 7-20 fördelningsbottnar.