(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 922740 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 922740

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07C 51/573
C07C 45/82
C07C 49/08
C07C 67/54

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **12.06.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **12.06.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **13.12.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

12.06.1991 GB 9112623

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •**BP Chemicals Limited,** Belgrave House, 76 Buckingham Palace Road, London SW1W OSU, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Cooper, Jeremy Bernard,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 •**Dixon-Hall, John,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
3 •**Smith, Stephen James,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä asetonin poistamiseksi seoksesta, joka sisältää asetonia, metyyliasetaattia ja metyylijodidia

Förfarande för avlägsning av aceton från en blandning, som innehåller aceton, metylacetat och metyljodid

Menetelmä asetonin poistamiseksi seoksesta, joka sisältää asetonia, metyyliasetaattia ja metyylijodidia

Tämä keksintö koskee erotusmenetelmää asetonin poistamiseksi seoksesta, joka sisältää asetonia, metyyliasetaattia ja metyylijodidia.

Viime vuosina karbonylointimenetelmät, erityisesti rodiumkatalysoidut karbonylointimenetelmät ovat tulleet teollisesti tärkeiksi. Tyypillisiä tällaisia menetelmiä ovat etikkahappoanhydridin valmistus karbonyloimalla metyyliasetaattia ja/tai dimetyylieetteriä (kuten on kuvattu esimerkiksi eurooppalaisessa patenttijulkaisussa EP 170 964A) ja etikkahapon ja etikkahappoanhydridin yhteisvalmistus karbonyloimalla metanoli/metyyliasetaatti/-vesiseoksia (kuten on kuvattu esimerkiksi eurooppalaisessa patenttijulkaisussa EP 87 870A).

Tällaiset karbonylointiprosessit tuottavat usein asetonia sivutuotteena. Tämä sivutuote voi kertyä prosessin kierrätysvirtoihin, jotka koostuvat metyyliasetaatista ja metyylijodidista ja tämä voi johtaa uusiin epämieluisiin sivutuotteisiin ja/tai prosessin kokonaishyötysuhteen alenemiseen. Asetonia on vaikea erottaa metyyliasetaatista johtuen aseotroopin muodostumisesta.

Tunnettua menetelmää, johon liittyy metyyliasetaatin erottaminen asetonista, kuvataan UK patentissa nro GB 722 390, joka kuvaa menetelmää metyyliasetaatin erottamiseksi orgaanisten yhdisteiden seoksesta, joka sisältää metyyliasetaattia, propionaldehydiä, asetonia, metanolia ja muita alkoholeja (saatu hapettamalla alifaattisia hiilivetyjä) saattamalla seos uuttavaan tislaukseen käyttäen vettä uuttoaineena, jolloin saadaan ylävirtaustuote, joka koostuu pääasiassa metyyliasetaatista ja on oleellisesti vapaa propionaldehydistä, ja vesipitoinen pohjatuote, joka sisältää oleellisesti kaiken propionaldehydin ja pääosan muita alkuperäisessä seoksessa olleista komponenteista.

GB 722 390 koskee kuitenkin pääasiassa metyyliasetaatin saamista oleellisesti vapaava propionaldehydistä eikä asetonin erottamista metyyliasetaatista ja metyylijodidista.

Toista menetelmää asetonin erottamiseksi metyyliasetaatista kuvataan US patentissa nro 2 704 271, joka kuvaa aseotrooppista tislausta n-pentaanin kanssa asetoni/n-pentaaniaseotroopin tuottamiseksi.

Tunnetaan myös useita menetelmiä asetonin poistamiseksi asetonin, metyyliasetaatin ja metyylijodidin seoksista.

Niinpä US patentissa nro 4 717 454 kuvataan menetelmää sivutuoteasetonin poistamiseksi reaktioseoksista, jotka on saatu karbonyloimalla metyyliasetaattia ja/tai dimetyylieetteriä, jossa menetelmässä sivutuoteasetoni saatetaan kondensaatioon 50 - 250 °C:n lämpötiloissa 0,01 - 150 bar paineissa niin, että saadaan vallitsevasti korkeammalla kiehuvia sekundäärisiä tuotteita, jotka erotetaan tislaamalla välitömästi seuraavassa tislausvyöhykkeessä.

Japanilaisessa patenttijulkaisussa JP 61 056 144A kuvataan menetelmää asetonin poistamiseksi karbonylointiprosessin reaktioseoksesta, jossa metyylijodidin, asetonin ja metyyliasetaatin seos (B) erotetaan muista korkealla kiehuvista komponenteista (C) ja seos (B) saatetaan aseotrooppiseen tislaukseen metanolin kanssa metanoli/metyylijodidiseoksen (D) ja asetoni/metyyliasetaattiseoksen (E) tuottamiseksi. Asetoni erotetaan metyyliasetaatista tunnetuin menetelmin, esim. aseotrooppisella tislauksella n-pentaanin kanssa, kuten US patentissa nro 2 704 271, mitä seuraa uutto vedellä.

US patentissa nro 4 252 748 kuvataan menetelmää asetonin poistamiseksi sellaisen reaktioseoksen haihtuvista aineosista, joka saadaan karbonyloimalla metyyliasetaattia ryhmän VIII jalometallin ja metyylijodidin läsnäollessa, jossa menetelmässä: aikaansaadaan haihtuvien ai-

neosien seoksessa asetonin ja metyylijodidin väliseksi moolisuhteeksi vähintään 1:10 syöttämällä asetonia, metyylijodidia ja metyyliasetaattia karbonylointireaktioon; jakotislataan haihtuvien komponenttien seos käytännöllisesti kaiken metyylijodidin ja osan asetonista ja metyyliasetaatista erottamiseksi, erotetun asetonin määrän vastatessa käytännössä reaktioon syötettyä määrää; tislataan pois jäljelle jäänyt asetoni ja metyyliasetaatti tislauksen pohjajakeesta ja otetaan asetoni talteen metyyliasetaatti/asetoniseoksesta aseotrooppisella tislauksella C_5-hiilivetyjen kanssa (kts US patentti nro 2 704 271), mitä seuraa asetoni/C_5-hiilivetyseoksen uutto vedellä ja asetonin fraktiointi vesifaasista.

US patentissa nro 4 444 624 kuvataan menetelmää asetonin poistamiseksi reaktioseoksista, jotka ovat peräisin metyyliasetaatin ja/tai dimetyylieetterin karbonyloinnista, jossa menetelmässä reaktioseos tai vain sen alhaalla kiehuva jae, joka koostuu metyyliasetaatista, metyylijodidista ja asetonista, saatetaan kokonaan tai osittain uuttavaan tislaukseen etikkahapon kanssa puhtaan metyylijodidin tislaamiseksi pois. Saatu asetoni/metyyliasetaattiseos sanotaan erotettavan komponentteihinsa alalla tunnustetulla tavalla lisäkolonnissa C_5-hiilivetyseoksen avulla aseotrooppisella tislauksella. Tisleen sanotaan olevan asetoni/C_5-hiilivetyaseotrooppi ja perustuotteen metyyliasetaatti, joka on vapaa hiilivedyistä. Asetoni/C_5-hiilivetyseos sanotaan erotettavan komponentteihinsa tunnetulla tavalla saattamalla se vastavirtauuttoon vedellä ja poistaen asetoni vedestä strippauksella. Vaihtoehtoisesti asetoni/C_5-hiilivetyaseotrooppi sanotaan erotettavan uuttavalla tislauksella etikkahapon kanssa, jolloin tisleenä on C_5-hiilivety ja pohjatuotteena asetoni/etikkahapposeos, joka voidaan erottaa komponentteihinsa jakotislauksella. Eurooppalaisessa patenttijulkaisussa EP 0 314 355A kuvataan menetelmää metyylijodidin poistamiseksi seoksesta,

joka koostuu metyylijodidista, metyyliasetaatista ja valinnaisesti asetonista, käyttäen uuttavaa vastavirtaustislausta etikkahapon kanssa. Tislauskolonnin yläjakeen metyylijodidipitoisuus on suurempi kuin metyylijodidi/metyyli/metyyliasetaatti- tai metyylijodidi/metyyliasetaatti/asetoniaseotrooppien vastaava pitoisuus. Pohjajae koostuu metyyliasetaatista, etikkahaposta ja valinnaisesti asetonista. Patenttijulkaisussa EP 0 314 355A etikkahappoa käytetään metyylijodidi/metyyliasetaatti- ja metyylijodidi/metyyliasetaatti/asetoniaseotrooppien hajottamiseen poistaen metyyliasetaatti ja valinnaisesti asetoni yhdessä tislausvyöhykkeen pohjasta etikkahapon kanssa.

Patenteissa JP 61 056 144A; US 4 252 748; US 4 444 624 ja EP 0 314 355A metyylijodidi poistetaan asetonin, metyyliasetaatin ja metyylijodidin seoksesta alkutisletuotteena, minkä jälkeen vaaditaan jatkoprosessointia asetonin erottamiseen jäljelle jäävässä seoksessa olevasta metyyliasetaatista.

Amerikkalaisessa patentissa US 5 057 192, joka on julkaistu tämän patenttihakemuksen prioriteettipäivämäärän jälkeen, kuvataan menetelmää asetonin poistamiseksi tuotantosysteemistä, jossa tuotetaan etikkahappoanhydridiä saattamalla hiilimonoksidi kosketukseen seoksen kanssa, joka koostuu metyylijodidista ja metyyliasetaatista ja/tai dimetyylieetteristä, katalyyttisysteemin ja etikkahapon läsnäollessa, vaiheiden avulla, joissa:

(1) saadaan tuotantosysteemistä alhaalla kiehuva virta, joka koostuu metyyliaetaatista, metyylijodidista, etikkahaposta ja asetonista;

(2) tislataan vaiheen (1) virta, jolloin saadaan;

(a) ylävirta, joka koostuu metyyliasetaatista, metyylijodidista ja asetonista; ja

(b) alavirta, joka koostuu metyyliasetaatista, asetonista ja olennaisesti kaikesta etikkahaposta;

(3) uutetaan vaiheen (2) (a) virta vedellä, jolloin saadaan:

(a) metyylijodidifaasi, joka sisältää metyyliasetaattia; ja

(b) vesifaasi, joka sisältää metyyliasetaattia, metyylijodidia ja asetonia; ja

(4) tislataan vesifaasi, jolloin saadaan:

(a) höyryfaasi, joka koostuu metyyliasetaatista, metyylijodidista ja pienehköistä määristä asetonia ja vettä; ja

(b) tiheä asetonivirta, joka sisältää metyyliasetaattia.

Patentissa US 5 057 192 kuvatussa menetelmässä vaaditaan oleellisesti kaiken sen etikkahapon poistoa, joka on läsnä prosessoitavassa asetoni/metyylijodidi/metyyliasetaattivirrassa (vaihe 2, tislauskolonni 12).

Jäljelle jää tarve menetelmästä asetonin poistamiseksi seoksesta, joka koostuu asetonista, metyyliasetaatista ja metyylijodidista.

Näin olen tämän keksinnön mukaisesti aikaansaadaan menetelmä asetonin poistamiseksi seoksesta, joka koostuu asetonista, metyyliasetaatista ja metyylijodidista, joka menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

(a) syötetään seosta, joka koostuu asetonista, metyyliasetaatista ja metyylijodidista, tislausvyöhykkeeseen;

(b) syötetään vettä tislausvyöhykkeeseen yhdestä tai useammasta kohdasta sen kohdan yläpuolelta, josta asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodiseosta syötetään tislausvyöhykkeeseen;

(c) syötetään etikkahappoa yhdestä tai useammasta kohdasta, joka on siinä kohdassa tai sen yläpuolella, josta asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseosta syötetään tislausvyöhykkeeseen;

(d) poistetaan tislausvyöhykkeestä alkutisletuotevirta, joka koostuu metyyliasetaatista ja metyylijodidista; ja

(e) poistetaan tislausvyöhykkeestä vettä, etikkahappoa ja asetonia yhdestä tai useammasta kohdasta sen kohdan alapuolelta, josta asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseosta syötetään tislausvyöhykkeeseen.

Tämän keksinnön menetelmä ei vaadi etikkahapon poistoa, jos sitä on läsnä asetoni/metyylijodidi/metyyliasetaattiseoksessa.

Pääosat asetonista, etikkahaposta ja vedestä voidaan poistaa yhdessä tislausvyöhykkeen pohjalta ja asetoni poistaa siitä toisessa tislausvyöhykkeessä. Tähän erotukseen sopivassa toisessa tislauskolonnissa voi olla esimerkiksi 18 teoreettista (32 todellista) erotusvaihetta ja se voi toimia ilmakehän paineesta 3 bar paineeseen palautusvirran ja alkutisleen ulosoton välisen suhteen ollessa 0,3:1 - 5:1, 105 - 145 °C:n pohjalämpötilassa ja 65 - 100 °C:n alkutisleen lämpötilassa. Tämä erottaa asetonin alkutisletuotteena ja veden ja etikkahapon pohjatuotteena. Kaikki tai osa toisesta tislausvyöhykkeestä poistetusta vedestä ja etikkahaposta voidaan kierrättää takaisin syötettäväksi ensimmäiseen tislausvyöhykkeeseen.

Vaihtoehtoisesti pääosa asetonista on edullista poistaa tislausvyöhykkeestä eri pisteessä kuin pääosat etikkahaposta ja vedestä. Tässä toteutusmuodossa pääosat etikkahaposta ja vedestä poistetaan pohjatuotevirtana tislausvyöhykkeen pohjalta ja pääosa asetonista poistetaan sivutuotevirrassa kohdasta, joka on tislausvyöhykkeen pohjan yläpuolella ja sen kohdan alapuolella, josta seos syötetään tislausvyöhykkeeseen. Tästä on se etu, että kaikki tai osa etikkahaposta ja vedestä, joka on poistettu erikseen tislausvyöhykkeestä pohjatuotteena, voidaan kierrättää takaisin syötettäväksi uudelleen tislausvyöhykkeeseen enempää puhdistamatta. Edullisesti sivutuotevirta pois-

tetaan höyrynä tislausvyöhykkeestä. Sivutuotevirta voi sisältää myös jonkin verran etikkahappoa, vettä ja metyyliasetaattia ja jonkinlainen lisäpuhdistus saattaa olla toivottava.

Tämän keksinnön ensimmäisessä toteutusmuodossa asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseos voi sisältää lisäksi riittävästi etikkahappoa niin, että etikkahapon erillistä lisäsyöttöä tislausvyöhykkeeseen ei tarvita. Tyypillisesti tällainen seos voisi sisältää painosta noin 40 - 60 % etikkahappoa, 30 - 45 % metyyliasetaattia, noin 3 % asetonia ja 3 % metyylijodidia.

Tässä ensimmäisessä toteutusmuodossa veden suhde asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidi/etikkahapposeokseen riippuu sellaisista tekijöistä kuin asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodi/etikkahapposeoksen koostumuksesta, vaadituista tuotevirtojen koostumuksista ja erotusvaiheiden lukumäärästä tislausvyöhykkeessä. Tyypillisesti asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidi/etikkahapposeoksella, joka sisältää n. 53 paino-% etikkahappoa, veden suhde seokseen voi olla sopivasti n. 1:1,5. Veden määrän lisääminen pyrkii parantamaan asetonin poistoa. Tislausvyöhykettä ajetaan palauttamalla nestemäistä refluksointivirtaa kolonnin yläosaan refluksointivirran ja alkutisleen välisellä suhteella, joka riippuu sellaisista tekijöistä kuin vaaditusta alkutislevirran koostumuksesta.

Tyypillinen tislausvyöhykkeen konfiguraatio tälle ensimmäiselle toeutusmuodolle on tislausvyöhyke, jossa on 18 teoreettista erotusvaihetta veden syötön tapahtuessa vaiheessa 2 ylhäältä laskettuna; seoksen syötön vaiheessa 3 ylhäältä laskettuna; alkutisletuotteen ulosoton koostuessa metyyliasetaatista ja metyylijodidista; sivutuotevirran ulosoton koostuessa asetonista vaiheessa 8 ylhäältä laskettuna; ja pohjatuotteen ulosotto, joka on vettä ja etikkahappoa. Sivutuotevirta voidaan poistaa tislausvyöhykkeestä nesteenä tai höyrynä, edullisesti höyrynä.

Tislausvyöhykettä voidaan käyttää missä tahansa sopivassa paineessa. Korkeat paineet johtavat korkeampiin käyttölämpötiloihin ja tästä johtuen mahdollisesti syövyttävämpiin olosuhteisiin. Sopiva käyttöpaine on noin 2 bar ylipainetta.

Tämän keksinnön toisessa toteutusmuodossa seos voi olla sisältämättä etikkahappoa tai se sisältää riittämättömästi etikkahappoa niin, että vaaditaan etikkahapon lisäsyöttöä. Tyypillisesti tällainen seos voisi sisältää painosta noin 50 - 60 % metyylijodidia, noin 35 - 50 % metyyliasetaattia ja noin 1 - 2 % asetonia. Tässä toisessa toteutusmuodossa kaikki tai osa sekä etikkahaposta että vedestä voidaan syöttää tislausvyöhykkeeseen erikseen tai yhdessä. Edullisesti etikkahapon vesiliuosta syötetään tislausvyöhykkeeseen seoksen syöttökohdan yläpuolelta. Syötettiinpä ne erikseen tai yhdessä etikkahapon ja veden välisen painosuhteen tulisi edullisesti olla vähintään noin 50:50, edullisemmin noin 50:50 - 99:1, vielä edullisemmin noin 50:50 - 95:5 ja kaikkein edullisimmin noin 70:30. Jos asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseos sisältää myös etikkahappoa ja vettä, erikseen syötettyjen etikkahapon ja veden määriä voidaan pienentää sopivalla määrällä. Etikkahapon ja veden suhteet tislausvyöhykkeeseen syötettyyn asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseokseen tässä toisessa toteutusmuodossa riippuu sellaisista tekijöistä kuin asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseoksen koostumuksesta; vesi- ja etikkahappovirtojen välisestä suhteesta; vaadituista tuotevirtojen koostumuksista; ja teoreettisten erotusvaiheiden lukumääräästä tislausvyöhykkeessä. Relfuksointivirran suhde alkutisletuotteeseen riippuu sellaisista tekijöistä kuin vaaditusta alkutisletuotteen koostumuksesta. Tyypillinen refluksointisuhde on noin 4:1. Tyypillisesti tämän toisen toteutusmuodon tislausvyöhykkeessä on noin 40 teoreettista vaihetta etikkahappo/vesisyötön tapahtuessa välipohjalla 2 yl-

häältä ja metyyliasetaatti/metyylijodidi/asetonisyötön tapahtuessa välipohjalla 25 ylhäältä. Toisen toteutusmuodon tislausvyöhykettä voidaan käyttää missä tahansa sopivassa paineessa kuten 3 bar absoluuttipaineessa. Korkeat paineet johtavat korkeisiin käyttölämpötiloihin ja tästä johtuen mahdollisesti syövyttävämpiin olosuhteisiin.

Kolmannessa toteutusmuodossa asetoni/metyyliaseetaatti/metyylijodidiseos voi sisältää tarpeeksi runsaasti metyylijodidia niin, että se voidaan saattaa aluksi vesiuuttoon metyylijodidin suurimman osan erottamiseksi orgaanisena faasina ja näin ollen tislauskolonniin kohdistuvan kuormituksen pienentämiseksi. Tyypillisesti tällainen seos voi sisältää painosta noin 50 - 60 % metyylijodidia, noin 35 - 50 % metyyliasetaattia ja noin 1 - 2 % asetonia.

Näin ollen tämän keksinnön kolmannen toteutusmuodon mukaisesti aikaansaadaan menetelmä asetonin poistamiseksi seoksesta, joka sisältää asetonia, metyyliasetaattia ja metyylijodidia, joka menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

(i) saatetaan seos, joka koostuu asetonista, metyyliasetaatista ja metyylijodidista, kosketukseen vesipitoisen uuttoaineen kanssa vesifaasin muodostamiseksi, joka sisältää ainakin osan asetonista ja metyyliasetaatista ja jonkin verran metyylijodidia asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseoksesta, ja orgaanisen faasin muodostamiseksi, joka sisältää ainakin osan asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseoksesta peräisin olevasta metyylijodidista;

(ii) erotetaan vesi- ja orgaaniset faasit toisistaan;

(iii) syötetään vesifaasi tislausvyöhykkeeseen;

(iv) syötetään vettä tislausvyöhykkeeseen yhdestä tai useammasta kohdasta sen kohdan yläpuolelta, josta vesifaasi syötetään tislausvyöhykkeeseen;

(v) syötetään etikkahappoa tislausvyöhykkeeseen yhdestä tai useammasta kohdasta sen kohdan yläpuolelta, josta vesifaasi syötetään tislausvyöhykkeeseen;

(vi) poistetaan tislausvyöhykkeestä alkutislevirta, joka koostuu metyyliasetaatista ja metyylijodidista; ja
(vi) poistetaan tislausvyöhykkeestä vettä, etikkahappoa ja asetonia yhdestä tai useammasta kohdasta sen kohdan alapuolelta, josta vesifaasi syötetään tislausvyöhykkeeseen.

Tämän keksinnön tällä kolmannella toteutusmuodolla on se etu, että vesiuutto pienentää tislauskolonniin kohdistuvaa kuormitusta.

Tässä kolmannessa toteutusmuodossa asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidin on oltava sekoittumaton vesipitoiseen uuttoaineeseen. Tämän vuoksi tämän keksinnön menetelmä sopii erityisesti seoksille, joissa on runsaasti metyylijodidia. Seos voi sisältää myös muita komponentteja, kuten erityisesti etikkahappoa.

Kolmannessa toteutusmuodossa voidaan käyttää yhtä tai useampaa uutto/erotusvaihetta (i) ja (ii), kuten esimerkiksi monivaiheisessa neste-nesteuuttoprosessissa. Uutto/erotusvaiheiden lukumäärä riippuu muun muassa asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseoksen koostumuksesta; vesipitoisen uuttoaineen koostumuksesta ja vaadituista orgaanisen ja vesifaasin koostumuksista. Uutto/erotusvaiheita (i) ja (ii) voidaan operoida panos- tai jatkuvana prosessina, edullisesti jatkuvana prosessina. Uutto/erotusvaiheita (i) ja (ii) voidaan operoida jatkuvatoimisesti monivaiheisessa vastavirtauuttokolonnissa, esimerkiksi täytekappaletornissa tai pyörivän kiekon uuttokolonnissa (Kuhni-kolonni), tai sitä voidaan operoida jatkuvatoimisesti yhdellä erotusvaiheella esimerkiksi syöttämällä yhdessä asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseosta vesipitoisen uuttoaineen kanssa sekoittimen läpi dekantointiastiaan, jossa orgaaninen ja vesifaasi erottuvat. Uutto/-erotusvaiheet (i) ja (ii) voidaan suorittaa lämpötilavälillä 0 - 50 °C, edullisesti välillä 10 - 40 °C ja noin 1 - 4 bar absoluuttisessa paineessa. Vesipitoisen uuttoaineen suhde asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseok-

seen riippuu sellaisista parametreista kuin uutto/erotusvaiheiden lukumäärästä, vesipitoisen uuttoaineen ja asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseoksen koostumuksista ja vaadituista vesi- ja orgaanisen faasin koostumuksista. Tyypillinen seoksen ja vesipitoisen uuttoaineen välinen suhde on 1:1,06, mutta suurempia suhteita, esimerkiksi jopa noin 1:5 voidaan käyttää. Vesipitoinen uuttoaine voi sisältää pelkkää vettä tai pienehköjä määriä muita komponentteja, esimerkiksi metyylijodidia, metyyliasetaattia ja/tai etikkahappoa. Vesipitoinen uuttoaine voi sisältää etikkahappoa, sopivasti noin 10 - 20 paino-%. Asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseos voi myös sisältää etikkahappoa. Edullisesti ainakin toinen vesipitoisesta uuttoaineesta ja asetoni/metyyliasetaati/metyylijodidiseoksesta sisältää etikkahappoa.

Mitä tulee tislausvaiheisiin (iii)-(iv) kaikki tai osa sekä vedestä että etikkahaposta voidaan syöttää tislausvyöhykkeeseen erikseen tai yhdessä. Edullisesti etikkahapon vesiliuos syötetään tislausvyöhykkeeseen vesifaasin syöttökohdan yläpuolelta. Vesi ja valinnaisesti etikkahappo syötetään myös tislausvyöhykkeeseen vesifaasissa. Vesifaasi sisältää myös jonkin verran metyyliasetaattia ja metyylijodidia alkuperäisestä asetoni/metyyliasetaatti/-metyylijodidiseoksesta. Syötettiinpä ne erikseen tai yhdessä etikkahapon ja vesifaasissa syötetyn etikkahappoa ja vettä sisältävän veden välinen kokonaispainosuhde voi olla välillä 99:1 - 1:99. On kuitenkin edullista, että suhde on välillä 1:1 - 1:99 edullisesti välillä noin 1:1 - 1:19 ja vielä edullisemmin noin 1:4. Tislausvyöhykkeeseen syötetyn vesifaasin ja etikkahapon vesiliuoksen väliset suhteet riippuvat sellaisista tekijöistä kuin vesifaasin koostumuksesta; vaadituista tuotevirtojen koostumuksista; ja teoreettisten erotusvaiheiden lukumäärästä tislausvyöhykkeessä. Tyypillinen arvo on välillä 1:10 - 10:1 ja edullisesti noin 3:1 painosta.

Tislausvyöhykkeen refluksointivirran ja alkutisletuotteen välinen suhde vaiheissa (iii)-(vi) riippuu sellaisista tekijöistä kuin vaaditusta alkutislevirran koostumuksesta ja se voi sopivasti olla välillä 0,3:1 - 10:1. Tyypillisesti tislausvyöhykkeen vaiheissa (iii)-(vi) voi olla 10 - 20 teoreettista erotusvaihetta ja syöttökohdat vesifaasille ja vesi/etikkahapolle välipohjien 2 - 10 kohdalla ylhäältä laskettuna. Tyypillisesti 18-vaiheisessa kolonnissa vesifaasin syöttökohta voi olla vaiheen 15 kohdalla pohjalta, etikkahappo/veden syöttökohta voi olla vaiheen 16 kohdalla pohjalta ja höyrysivuvirran ulosotto voi olla vaiheen 6 kohdalla pohjalta. Tislausvyöhykettä voidaan operoida missä tahansa sopivassa paineessa. Korkeat paineet johtavat korkeisiin käyttölämpötiloihin ja tästä johtuen mahdollisesti syövyttävämpiin olosuhteisiin.

Poistettiinpa kaikki tai osa vedestä ja etikkahaposta tislausvyöhykkeestä erillään asetonista tai erotettiin myöhemmin toisessa tislausvyöhykkeessä ne voidaan kierrättää takaisin syötettäväksi uudelleen tislausvyöhykkeeseen ja/tai kierrättää takaisin uutto/erotusprosessiin, mikäli niitä on läsnä, käytettäväksi osana vesipitoista uuttoainetta.

Tämän keksinnön edullisissa toteutusmuodoissa asetonin, metyyliasetaatin ja metyylijodidin seos voidaan ottaa talteen kevyiden tisleiden jakeena, joka koostuu asetonista, metyyliasetaatista ja metyylijodidista, reaktioseoksesta, joka on tuotettu karbonyloimalla metyyliasetaattia ja/tai dimetyylieetteriä vapaata tai sidottua metallia olevan karbonylointikatalyytin, katalyyttijoudutttimen ja alkyylihalidin läsnäollessa. Näissä toteutusmuodoissa uutto/erotuksesta saatu orgaaninen faasi, mikäli sitä on läsnä ja tislausvyöhykkeestä saatu alkutisletuote kierrätetään takaisin karbonylointireaktiovyöhykkeeseen. Mitä tahansa tunnetuista metallisista karbonylointikatalyyteistä voidaan käyttää karbonylointireaktioon. Sopivia

metalleja ovat alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmän VIII metallit, nimittäin rauta, koboltti, nikkeli, rutenium, rodium, palladium, osmium, iridium ja platina. Edullisia ryhmän VIII metallikatalyyttejä ovat iridium, osmium, platina, palladium, rodium ja rutenium. Erityisen edullinen on rodium. On edullista käyttää metallia sopivan yhdisteen, kuten metallin suolan tai kompleksin, esimerkiksi karbonyylikompleksin muodossa. Karbonylointikatalyytin jouduttimena käytetään halogeenia vapaassa tai sidotussa muodossa. Katalyytin joudutin voi koostua kvaternäärisistä organo-typpiyhdisteistä, esimerkiksi N,N-dimetyyli-imidatsoliumjodidista tai N-metyylipyridiniumjodidista; kvaternäärisistä organo-fosforiyhdisteistä, esimerkiksi tetrabutyylifosfoniumjodidista; ja/tai alkalimetallisuoloista, esimerkiksi litiumjodidista. Alkyylihalidi on edullisesti metyylijodidia. Sopivia karbonylointireaktio-olosuhteita kuvataan eurooppalaisessa patenttihakemusjulkaisussa nro EP 0 087 870A, joka liitetään täten viitteenä tähän esitykseen.

Katalyytin, jouduttimen ja alkyylijodidin lisäksi reaktioseos sisältää yleensä etikkahappoa, etikkahappoanhydridiä, etylideenidiasetaattia ja metyyliasetaattia. Kevyiden tisleiden jae voidaan erottaa reaktioseoksesta tislaamalla, edullisesti jakotislauksella.

Tähän alaan perehtyneet voivat arvioida, että integroidussa karbonylointiprosessissa on useita kevyiden tisleiden jaetta olevia prosessikierrätysvirtoja, jotka koostuvat asetonista, metyyliasetaatista ja metyylijodidista ja joita voidaan käyttää tämän keksinnön menetelmässä estäen siten asetonin kerääntyminen karbonylointireaktioseokseen. Niinpä eräässä toteutusmuodossa karbonylointireaktioseos, joka on korotetussa paineessa ja lämpötilassa, johdetaan reaktiovyöhykkeestä paisuntavyöhykkeen läpi, jossa sen painetta ja lämpötilaa lasketaan. Korkealla kiehuvat ja haihtumattomat katalyyttikomponentit kier-

rätetään takaisin karbonylointireaktiovyöhykkeeseen paisuntavyöhykkeen pohjalta. Kevyiden tisleiden jakeen seos yhdessä etikkahappo- ja etikkahappoanhydridikarbonylointituotteiden kanssa otetaan ylävirtauksena paisuntavyöhykkeestä. Osa kevyiden tisleiden jakeesta tai se kokonaan erotetaan karbonylointituotteista yhdellä tai useammalla tislausvaiheella, jotka on tarkoitettu käytettäväksi tämän keksinnön menetelmässä.

Tätä keksintöä kuvataan nyt ainoastaan esimerkin vuoksi ja viitaten piirroksiin, joissa kuvio 1 esittää kaavamaisessa muodossa tislauslaitetta, joka on tarkoitettu käytettäväksi tämän keksinnön ensimmäisessä toteutusmuodossa, kuvio 2 esittää tislauslaitteistoa, joka on tarkoitettu käytettäväksi tämän keksinnön toisessa toteutusmuodossa ja kuvio 3 esittää kaavamaisessa muodossa laitteistoa, joka on tarkoitettu käytettäväksi tämän keksinnön kolmannessa toteutusmuodossa.

Nyt viitataan kuvioon 1, joka esittää tislauskolonnia, joka on tarkoitettu käytettäväksi tämän keksinnön ensimmäisen toteutusmuodon mukaisesti asetonin poistamiseen seoksesta, joka koostuu metyylijodidista, metyyliasetaatista, asetonista ja etikkahaposta. Tislauskolonni 1 on varustettu 18 teoreettisella erotusvaiheella (ei esitetty), jotka on numeroitu ylhäältä alkaen. Kolonni on varustettu veden syöttöputkella 2 vaiheen 2 kohdalla ja asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidi/etikkahapon syöttöputkella 3 vaiheen 3 kohdalla. Kolonnissa on alkutisletuotteen putki 4, pohjatuotteen putki 5 ja sivutuotteen putki 6 vaiheen 8 kohdalla. Refluksointivirran palautusputki 7 on sijoitettu kolonnin huipulle.

Käytössä seosta, joka koostuu asetonista, metyyliasetaatista, metyylijodidista ja etikkahaposta, syötetään tislauskolonniin putkessa 3 ja vettä syötetään putkessa 2 tislauskolonniin seoksen syöttökohdan yläpuolelta Seoksessa on tarpeeksi runsaasti etikkahappoa niin, että

erillistä etikkahapon lisäsyöttöä ei vaadita. Alkutisletuote poistetaan putkessa 4 kolonnin huipulta ja refluksointivirta palautetaan putkessa 7. Alustisletuote sisältää pääosat siitä metyyliasetaatista ja metyylijodidista, joka on syötetty tislausvyöhykkeeseen seoksen mukana. Pohjatuote, joka koostuu tislauskolonniin syötetystä vedestä ja etikkahaposta, poistetaan putkessa 5. Asetonia sisältävä sivuhöyryvirta poistetaan vaiheesta 8 putkessa 6.

Tällaisen tislauskolonnin toimintaa 3 bar yläpaineessa, jossa kolonnissa on 18 teoreettista erotusvaihetta veden syötön ollessa vaiheen 2 kohdalla ja seoksen syötön vaiheen 3 kohdalla ylhäältä laskettuna, simuloitiin käyttäen Aspen Radfrac Block-tietokonemallia.

Syötön koostumus sisälsi 41,1 paino-% metyyliasetaattia; 2,8 paino-% asetonia, 53 paino-% etikkahappoa ja 3,1 paino-% metyylijodidia. Tulokset eri veden syöttönopeuksilla ja sivuvirran ulosoton eri sijoituksilla esitetään talukoissa 1 ja 2. Asetonin poisto ilmoitetaan asetonissa sivuvirran ulosotossa jaettuna asetonilla syöttöseoksessa prosentteina.

Tutkimalla taulukoiden tuloksia voidaan vetää seuraavat johtopäätökset. Ensinnäkin vesi on välttämätön asetonin poistolle, kts vertailukoe CT1. Samoin tulokset osoittavat, että poistetun asetonin määrää ja hapon väkevyyttä sivutuotevirrassa voidaan muuttaa muuttamalla vesisyötön määrää ja sivutuotevirran ulosoton sijoitusta. Sivutuotevirran ulosoton siirtäminen ylöspäin kolonnissa pienentää sivutuotevirtaan jääneen hapon määrää, mutta pienentää myös asetonin poistoa. Tämän vuoksi on olemassa edullinen konfiguraatio, joka riippuu vaaditusta sovellutuksesta.

Käyttäen kuviossa 1 esitetyn kaltaista tislauskolonnia on odotettavissa, että asetonia voidaan poistaa jatkuvasti integroidusta karbonylointiprosessista sen kerääntymisen estämiseksi.

Taulukko 1

Virtausnopeudet (osaa/h)

Koe nro	Sivutuotevir-ran ulosoton sijainti (vaihetta ylhäältä)	Vesi	Seos	Alku-tisle	Pohja-tuote	Sivu-tuote-virta	Asetonin poisto-%
2	12	1000	1516	692	825	1000	98,1
3	12	500	1516	697	320	1000	96,0
4	10	500	1516	700	813	504	95,4
5	8	500	1516	700	1027	290	91,9
6	7	500	1516	700	1095	222	86,5
7	5	500	1516	700	1193	123	60,8
8	8	500	1516	700	1000	1000	91,1
CT1	12	0	1516	707	709	100	1,2

06.08.92 922740

Taulukko 2

Koostumukset (paino-%)

Koe nro	Alkutisletuotevirta				Pohjatuotevirta		Sivutuotevirta			
	Metyyli-asetaatti	Asetoni	Vesi	Metyyli-jodidi	Etikka-happo	Vesi	Asetoni	Etikka-happo	Metyyli-asetaatti	Vesi
2	87,5	0,1	5,8	6,6	67	33	4,2	25,3	1,8	68,5
3	86,7	0,24	6,5	6,5	99,2	0,8	4,1	48,7	1,9	45,2
4	86,7	0,27	6,4	6,5	80,7	19,3	8,0	29,3	3,2	59,1
5	86,5	0,49	6,4	6,5	70,9	29,1	13,4	26,2	6,1	53,8
6	86,3	0,81	6,4	6,5	68,5	31,5	16,6	24,2	8,9	49,7
7	84,9	2,4	6,2	6,5	65	35	20,9	17,4	23,7	36,6
8	86,6	0,47	6,4	6,5	52,7	41,6	3,9	52,7	1,7	41,6
CT1	87,4	5,9	0	6,4	99,8	0	0,5	94,8	4,6	0

Tämän keksinnön toista toteutusmuotoa kuvataan nyt ainoastaan esimerkin vuoksi ja viitaten kuvioon 2, joka esittää kaavamaisessa muodossa laitteistoa, joka on tarkoitettu käytettäväksi tämän keksinnön jatkuvatoimisessa prosessissa, jossa asetonia poistetaan syöttöseoksesta, joka sisältää asetonia, metyyliasetaattia ja metyylijodidia yhdessä pienehköjen määrien kanssa etikkahappoa ja etikkahappoanhydridiä tislauskolonnissa, johon syötetään etikkahapon vesiliuosta. Viitaten kuvioon 2 tislauskolonni 20, jossa on 40 teoreettista erotusvaihetta, on varustettu syöttöpisteellä 21 välipohjan 25 kohdalla (ylhäältä numeroituna) asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseosta varten; syöttöpisteellä 22 välipohjan 2 kohdalla etikkahappo/vesiliuosta varten; höyrysivutuotevirran ulosottopisteellä 23 välipohjan 30 kohdalla; refluksointivirran palautusputkella 26 kolonnin huipulle ja alkutisletuotteen 24 ja pohjatuotteen 25 ulosottopisteillä. Käytössä asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseosta syötetään tislauskolonniin 20 syöttöpisteestä 21 ja etikkahappo/-vesiliuosta syötetään syöttöpisteestä 22. Alkutisletuotetta, joka koostuu metyyliasetaatista ja metyylijodidista, otetaan ulosottopisteestä 24 palauttaen refluksointivirta kolonnin huipulle. Pohjatuote, joka koostuu etikkahaposta ja vedestä, otetaan pohjatuotteen ulosottopisteestä 25 ja höyryvirtatuotevirta, joka sisältää asetonia, etikkahappoa ja vettä sekä hieman metyyliasetaattia, otetaan ulosottopisteestä 23. Käyttäen kuviossa 2 esitetyn tislauskolonnin Aspen Radfrac Block-tietokonemallia asetonin poistoa seoksesta, joka sisälsi painosta 1,0 % asetonia, 35 % metyyliasetaattia, 60 % metyylijodidia, 4 % etikkahappoa ja 0,1 % etikkahappoanhydridiä syöttönopeudella 4071 osaa/h, simuloitiin käyttäen eri happo/vesisyöttöjä kolonniin, joka toimi 3 bar absoluuttisella yläpaineella; ja refluksointivirran ja alkutisletuotteen välisellä suhteella 4:1. Tulokset esitetään taulukoissa 3

ja 4. Taulukoissa asetonin poisto määritellään sen syötössä olevan asetonin prosenttimääräksi, joka poistetaan höyrymäisessä sivu-ulosottovirrassa. Taulukoista 3 ja 4 nähdään, että etikkahapon ja veden välinen painosuhde on edullisesti vähintään 50:50. Tällä nimenomaisella asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseoksella ja tällä tislauskolonnilla suurin asetonin erotus saavutettiin etikkahapon ja veden välisellä painosuhteella 70:30. Koe 25 on vertaileva simulointi, jossa käytetään pelkkää etikkahappoa ja se osoittaa, että asetonin poisto on pienempi kuin muissa kokeissa, joissa käytetään etikkahappoa ja vettä.

Simulointien lisäsarja suoritettiin samalla kolonnikonfiguraatiolla ja syöttöseoksella. Virtausnopeudet asetettiin seuraavasti: etikkahappo/vesiliuos 1500 osaa tunnissa; syöttöseos 4071 osaa tunnissa; alkutisletuote 4064 osaa tunnissa; pohjatuote 12649 osaa tunnissa ja sivu-ulosottovirta 2358 osaa tunnissa. Hapon ja veden välistä suhdetta etikkahappo/vesisyöttöliuoksessa vaihdeltiin ja asetonin talteenotto laskettiin. Taulukossa 5 esitetyt tulokset osoittavat, että kun tällä kolonnikonfiguraatiolla hapon ja veden välinen suhde kasvaa, kasvaa myös asetonin talteenotto.

Käyttäen kuviossa 2 esitetyn kaltaista tislauskolonnia on odotettavissa, että asetonia voidaan jatkuvasti poistaa integroidusta karbonylointiprosessista sen kerääntymisen estämiseksi. Alkutisletuote, joka koostuu metyylijodidista ja metyyliasetaatista, voidaan kierrättää takaisin karbonylointiprosessiin. Pohjatuotetta voidaan käyttää enempää puhdistamatta osana etikkahapon ja veden syöttöliuoksesta tislauskolonniin. Höyrymäisessä sivu-ulosotossa oleva asetoni voidaan vaadittaessa edelleen erottaa etikkahaposta ja vedestä tunnetuilla menetelmillä.

Taulukko 3

Asetonin erotus

Koe nro	Etikkahappo/vesiliuoksen syöttönopeus osaa/h	Liuoksen paino-% Etikkahappo	koostumus Vesi	Virtausnopeudet osaa/h Sivuhöyryvirta	Pohjavirta	Alkutislevirta	Asetonin poisto-%
10	20000	50	50	4838	15170	4064	95,97
22	20000	70	30	3494	16425	4064	99,21
20	20000	85	15	2914	16994	4064	99,19
26	15000	70	30	2357	1258	4064	99,39
CT25	20000	100	0	1464	18451	4063	80,84

06.08.92 922740

Taulukko 4

Virtojen koostumukset (paino-%)

Koe nro	Alkutisletuotevirta					Pohjatuotevirta		Sivuhöyrytuote			
	Metyyli-asetaatti	Metyyli-jodidi	Asetoni	Vesi	Etikka-happo	Etikka-happo	Vesi	Ase-toni	Etikka-happo	Metyyli-asetaatti	Vesi
10	35,1	60	0	3,8	1,1	55,9	44,1	0,81	34	0,08	65
22	33,6	60	0	4,0	2,3	75,1	24,9	1,16	48	1,63	49
20	31,1	60	0	4,0	4,8	89,2	10,8	1,39	60	5,36	34
26	34,3	60	0	3,8	1,9	75,1	24,9	1,72	47	1,32	50
CT25	24,6	60	0	0	15,3	100	0	2,25	70	27	0

Taulukko 5

Ajo nro	Etikkahappo:vesisuhde	Asetonin talteenotto (%)
2E1	50:50	92,4
2E2	13.5:1,5	99,2
2E3	4,5:10,5	88,9
2E4	3:12	83,3
2E5	1,5:13,5	84,3
2E6	6:9	92,5
2E7	0,75:14,25	73,3

Kuvio 3 esittää kaavamaisessa muodossa juoksukaaviota tämän keksinnön kolmannen toteutusmuodon mukaiselle jatkuvatoimiselle prosessille, jossa metyylijodidi/metyyliasetaatti/asetoniliujos saatetaan vesiuuttoon ennen tislausta. Viitaten kuviossa 3 olevaan laitteistoon sen käytössä vettä osana vesipitoisesta uuttoaineesta johdetaan putkessa 31 linjassa olevaan sekoittimeen 32. Kevyiden tisleiden jae, joka on otettu talteen reaktioseoksesta integroidussa karbonylointiprosessissa (ei esitetty), johdetaan putkessa 33 sekoittimeen 32. Kevyiden tisleiden jae koostuu asetonin, metyylijodidin, metyyliasetaatin ja etikkahapon ja muiden karbonylointiaineiden seoksesta. Vesipitoinen uuttoaine ja kevyiden tisleiden jae saatetaan läheiseen kosketukseen ja sekoitetaan keskenään, kun ne kulkevat linjassa olevan sekoittimen 32 läpi. Keskenään sekoitetut vesipitoinen uuttoaine ja kevyiden tisleiden jae kulkevat dekantointilaitteeseen 34, jossa ne erottuvat orgaaniseksi faasiksi 35 ja vesifaasiksi 36. Orgaaninen faasi 35, jossa on runsaasti metyylijodidia, on alempi faasi dekantointilaitteessa 34 ja se palautetaan

integroituun karbonylointiprosessiin putken 37 ja pumpun 38 kautta. Ylempi, vesipitoinen faasi 36, joka koostuu asetonista, vedestä, metyylijodidista, metyyliasetaatista ja etikkahaposta, valuu yli dekantointilaitteesta 34 ja kulkee putkessa 39 tislauskolonniin 40.

Prosessivirta, joka koostuu etikkahaposta ja vedestä, johdetaan putkea 46 pitkin ja syötetään tislauskolonniin kohdasta, joka on vesifaasin syöttökohdan yläpuolella.

Tislauskolonnissa metyylijodidi ja metyyliasetaatti (alkutisletuotevirta) erotetaan asetonista (sivutuotevirta) ja vedestä ja etikkahaposta (pohjatuotevirta).

Tislauskolonnin 40 huipulta saatava höyry, joka koostuu metyylijodidista ja metyyliasetaatista, kulkee jäähdyttäjän 41 läpi refluksointisäiliöön 42, josta osa palautetaan refluksointivirtana kolonniin putkessa 43 ja osa palautetaan integroituun karbonylointiprosessiin putkessa 44.

Asetoni yhdessä pienen vesi- ja etikkahappomäärän kanssa otetaan höyrymäisenä sivutuotevirtana kolonnista 40 putkessa 45.

Osa tislauskolonnista 40 saatavasta pohjaulosotosta johdetaan putkea 46 pitkin ja näin ollen takaisin kolonniin 40 kolonnin vesi/etikkahapposyöttönä auttamaan metyyliasetaatin erottamista asetonista, ja osa johdetaan putkessa 47 linjassa olevaan sekoittimeen 32 osana uutto/erotusvaiheeseen menevää vesipitoista uuttoainetta. Pieni vuotovirta pohjaulosotosta poistetaan putkessa 48 etikkahapon kerääntymisen estämiseksi.

Perustuen kuviossa 3 esitetyn systeemin Aspen Radfrac Block-tietokonemallitukseen on odotettavissa, että tämän proscessin jatkuva toiminta tekee mahdolliseksi asetonin poiston kevyiden tisleiden jakeesta ja estää näin ollen sen kerääntymisen integroituun karbonylointiprosessiin. Voidaan käyttää seuraavia prosessiolosuhteita:

Kevyiden tisleiden jaepaino-%

Metyylijodidi	60
Metyyliasetaatti	35
Etikkahappo	4
Asetoni	1

Uutto/erotusvaihe

Suhde kevyet tisleet:vesi:vesi/etikkahappo kolonnin pohjalta = 1:0,06:1 (painosta)

Tislauskolonni

Vesifaasisyöttö	**paino-%**
Asetoni	0,46
Metyylijodidi	4,4
Metyyliasetaatti	9,8
Etikkahappo	15,9
Vesi	69,4

Höyrymäinen sivutuotevirta	**paino-%**
Asetoni	14,4
Vesi	71,5
Etikkahappo	11,3
Metyyliasetaatti	2

Alkutisletuotevirta	**paino-%**
Metyylijodidi	29
Metyyliasetaatti	65
Asetoni	0,4
Vesi	5

Pohjatuotevirta	**paino-%**
Etikkahappo	19
Vesi	81

Alkutisle:refluksointivirta-suhde = 5:1

Painosuhde vesifaasi: vesi/etikkahappo = 3:1.

Painosuhteet alkutisletuote: sivuvirtatuote: pohjatuote = 1:0,19:7,7.

Kolonnin paine = 4 bar absoluuttisena

Tisalusvaiheiden lukumäärä = 18 (teoreettinen)

Vesifaasin syöttö vaiheen 15 kohdalta pohjalta.
Vesi/etikkahapon syöttö vaiheen 16 kohdalta pohjalta.
Höyrymäisen tuotteen ulosotto vaiheen 6 kohdalta pohjalta.

Uutto/erotusprosessi

Tämän keksinnön kolmannen toteutusmuodon uutto/erotusprosessivaihetta arvioitiin erikseen useissa kokeissa.

Asetonin, metyylijodidin ja metyyliasetaatin seos, joka oli saatu kevyiden tisleiden jakeena integroidusta karbonylointiprosessista, saatettiin sarjaan uutto/erotuskokeita käyttäen vettä vesipitoisena uuttoaineena. Tämän seoksen koostumus annetaan taulukossa 6.

Taulukko 6

Kevyiden tisleiden jakeen koostumus

Komponentti	**Koostumus, paino-%**
Vesi	0,007
Metyylijodidi	49,7
Asetoni	2,0
Metyyliasetaatti	46,6
Etikkahappo	1,2

06.08.92 922740

Taulukko 7

Uuttokokeet: Syöttö- ja tuotepainot

	Syöttöjen painot		Suhde vesi:kevyiden tisleiden jae	Erotettujen faasien paino		
Koe nro	Vesi g	Kevyiden tisleiden jae g	(Paino/Paino)	Vesifaasi g	Orgaaninen faasi g	Massavastaavuus %
101	50,0327	5,3555	9,34:1	52,7792	1,3715	97,8
102	39,7261	10,7816	3,68:1	43,9503	5,7160	98,3
103	25,5252	25,4509	1:0,997	29,7613	20,3008	98,2
104	10,0812	40,3198	1:4,0	8,8882	40,2207	97,4
105	4,9562	50,3199	1:10,15	4,4879	49,7317	98,1
106*(1)	25,2145	25,0424	1:0,993	38,2344	16,0377	97,7
107(2)	40,0900	49,3800	1:1,23	50,5300	48,9300	99,3
108(3)	30,0500	49,3900	1:1,64	41,8100	57,6300	99,4
109a	10,0397	20,3029		13,6256	16,2926	98,6
109b	10,3104		1:0,998	16,3471	8,7310	94,3

(1) ynnä 5,2779 g jääetikkaa
(2) ynnä 10,67 g jääetikkaa
(3) ynnä 20,64 g jääetikkaa

Jokaisessa kokeessa ennalta määrätyt määrät kevyiden tisleiden jaetta ja vettä sekoitettiin yhteen 100 ml:n erotussuppiloon, joka suljettiin ja jota ravisteltiin voimakkaasti perustellisen kosketuksen varmistamiseksi. Suppilo jätettiin sitten seisomaan korkeintaan 2 tunniksi vesi- ja organisen faasin erottumisen sallimiseksi. Faasit laskettiin pois, punnittiin ja analysoitiin.

Kokeet 101 - 109 suoritettiin ympäristön lämpötilassa (noin 20°C).

Kokeissa 106-108 lisättiin jääetikkaa.

Koe 109 oli kaksivaiheinen uutto/erotus, jossa ensimmäisestä uutto/erotuksesta saatu orgaaninen faasi uutettiin edelleen yhtä suurella määrällä vettä, jolloin veden ja kevyiden tisleiden jakeen väliseksi kokonaistilavuussuhteeksi saatiin 1:1.

Tulokset esitetään taulukossa 7.

Taulukko 8 esittää veden määrää yhdistetyssä syötössä näihin uutto/erotuksiin ja uutetun asetonin määrää (laskettu käyttäen vain kevyiden tisleiden jakeen ja orgaanisen faasin analyysiä).

Taulukko 8

Asetonin uutto

Koe nro	Käytetty vesimäärä (paino-% koko syötöstä)	Uutettu asetoni (%)
101	90,3	97,5
102	78,7	89,4
103	50,1	60,1
104	20,0	15,2
105	9,0	6,1
106	45,5	71,2
107	44,8	49,0
108	37,8	53,0
109	50,1	80,6

Tulokset osoittavat, että veden syötön lisääminen prosessiin parantaa asetonin poistoa vesifaasiin.

Tulokset osoittavat myös etikkahapon etuja uutto/-erotusprosessin vaiheissa ja että kaksivaiheinen uutto/-erotus on parempi kuin yksivaiheinen prosessi.

Lisäkokeita suoritettiin 10 °C:ssa ja 35 °C:ssa, mutta nämä eivät osoittaneet merkittävää lämpötilavaikutusta tällä lämpötila-alueella.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä asetonin poistamiseksi seoksesta, joka sisältää asetonia, metyyliasetaattia ja metyylijodidia, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheet, jossa:
(a) syötetään tislausvyöhykkeeseen seos, joka sisältää asetonia, metyyliasetaattia ja metyylijodidia;
(b) syötetään vettä tislausvyöhykkeesen yhdestä tai useammasta kohdasta sen kohdan yläpuolelta, josta asetoni/metyyliasetaatti/metyyliodidiseosta syötetään tislausvyöhykkeeseen;
(c) syötetään etikkahappoa yhdestä tai useammasta kohdasta, joka on sillä kohdalla tai sen yläpuolella, josta asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseosta syötetään tislausvyöhykkeeseen;
(d) poistetaan tislausvyöhykkeestä alkutisletuotevirta, joka koostuu metyyliasetaatista ja metyylijodidista; ja
(e) poistetaan tislausvyöhykkeestä vettä, etikkahappoa ja asetonia yhdestä tai useammasta kohdasta sen kohdan alapuolelta, josta asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseosta syötetään tislausvyöhykkeeseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että asetoni poistetaan tislausvyöhykkeestä eri kohdasta kuin pääosa etikkahaposta ja vedestä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, etä ainakin osa tislausvyöhykkeestä poistetusta etikkahaposta ja vedestä syötetään uudelleen tislausvyöhykkeeseen.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseos sisältää lisäksi etikkahappoa.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä,

t u n n e t t u siitä, että asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidi/etikkahapposeos sisältää noin 40 - 60% etikkahappoa.

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etikkahappoliuosta syötetään tislauskolonniin kohdasta, joka on sen kohdan yläpuolella, josta asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseosta syötetään.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislausvyöhykkeeseen syötetyn etikkahapon ja veden välinen painosuhde on vähintään 50:50.

8. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheet, joissa:

(i) saatetaan seos, joka sisältää asetonia, metyyliasetaattia ja metyylijodidia, kosketukseen vesipitoisen uuttoaineen kanssa vesifaasin muodostamiseksi, joka sisältää ainakin osan siitä asetonista ja metyyliasetaatista ja jonkin verran metyylijodidia, joka on peräisin asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseoksesta, ja orgaanisen faasin muodostamiseksi, joka sisältää ainakin osan metyylijodidista, joka on peräisin asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseoksesta; (ii) erotetaan vesi- ja orgaaninen faasi toisistaan;

(iii) syötetään vesifaasi tislausvyöhykkeeseen;

(iv) syötetään vettä tislausvyöhykkeeseen yhdestä tai useammasta kohdasta, joka on sen kohdan yläpuolella josta vesifaasi syötetään tislausvyöhykkeeseen;

(v) syötetään etikkahappoa tislausvyöhykkeeseen yhdestä tai useammasta kohdasta, joka on sillä kohdalla tai sen yläpuolella, josta vesifaasi syötetään tislausvyöhykkeeseen;

(vi) poistetaan tislausvyöhykkeestä alkutisletuotevirta, joka sisältää metyyliasetaattia ja metyylijodidia;

(vii) poistetaan tislausvyöhykkeestä vettä, etikkahappoa ja asetonia yhdestä tai useammasta kohdasta sen kohdan alapuolelta, josta vesifaasi syötetään tislausvyöhykkeeseen.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin toinen vesipitoisesta uuttoaineesta ja asetoni/metyyliasetaatti/metyylijodidiseoksesta sisältää etikkahappoa.

10. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etikkahapon vesiliuosta syötetään tislausvyöhykkeeseen vesifaasin syöttökohdan yläpuolelta.

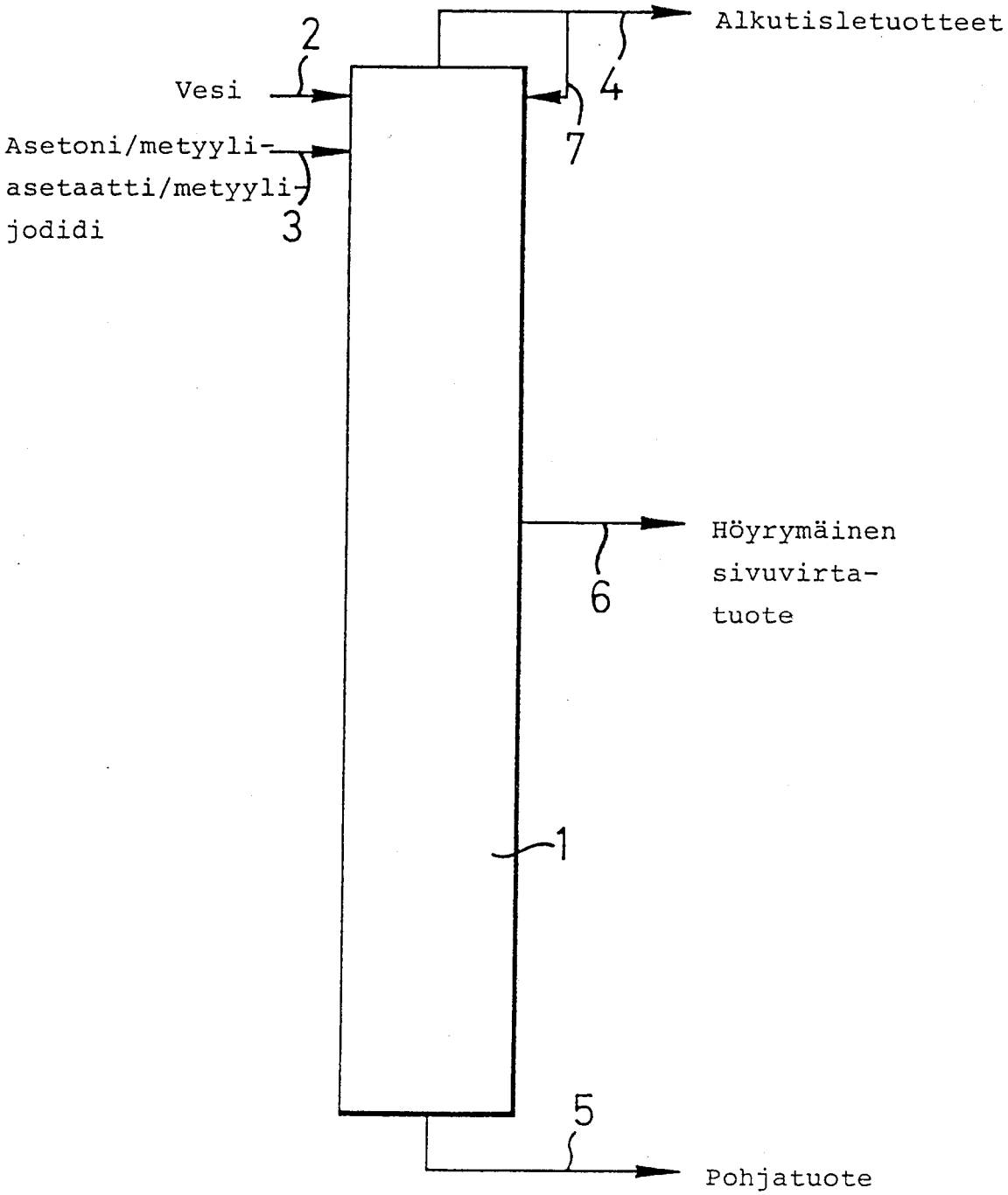
Alkutisletuotteet
2
Vesi
4
7
Asetoni/metyyli-
asetaatti/metyyli-
jodidi
3
Höyrymäinen
sivuvirta-
tuote
6
1
5
Pohjatuote

Fig. 1

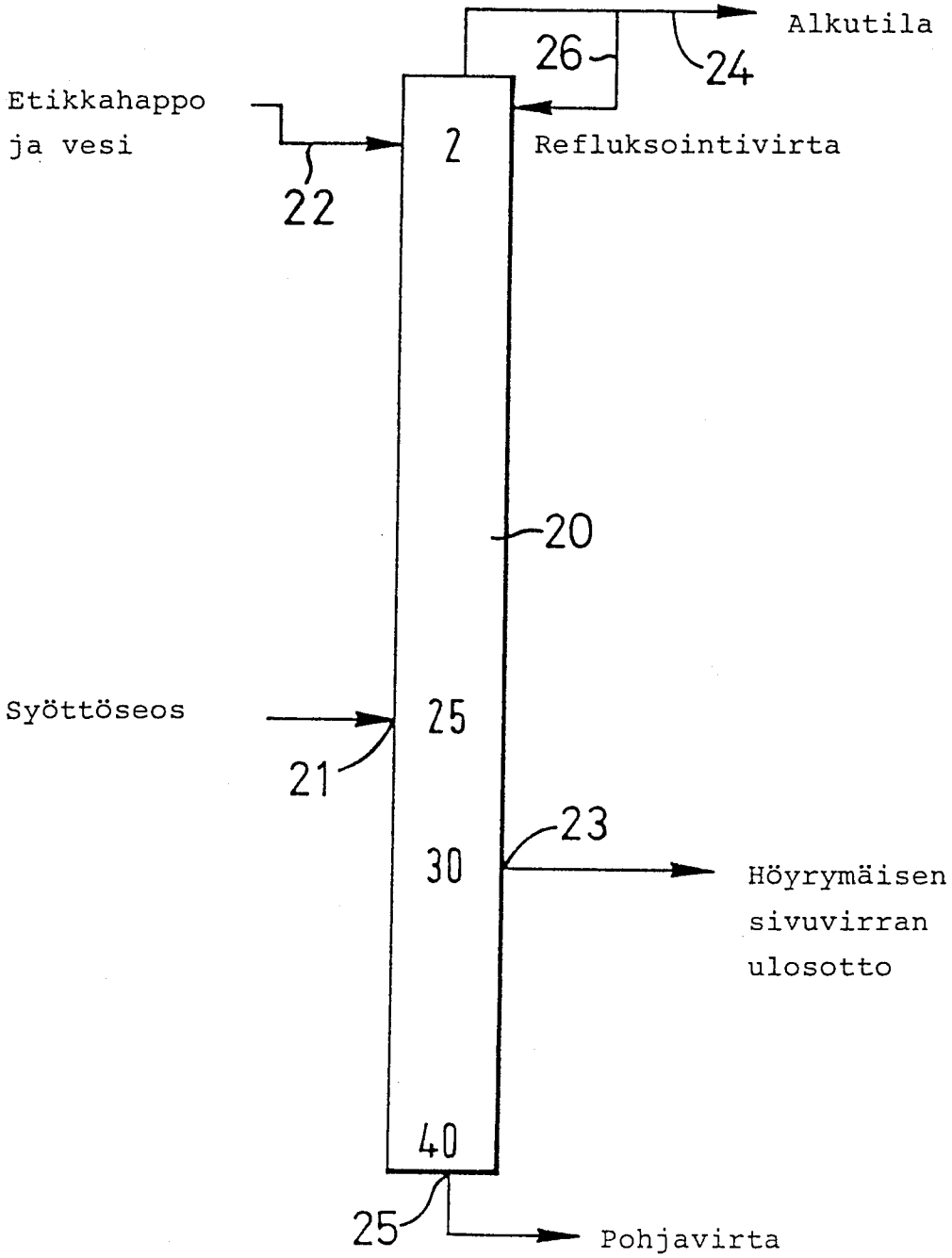
Alkutila
26
24
Etikkahappo
ja vesi
2
Refluksointivirta
22
20
Syöttöseos
25
21
23
30
Höyrymäisen
sivuvirran
ulosotto
40
25
Pohjavirta

Fig. 2

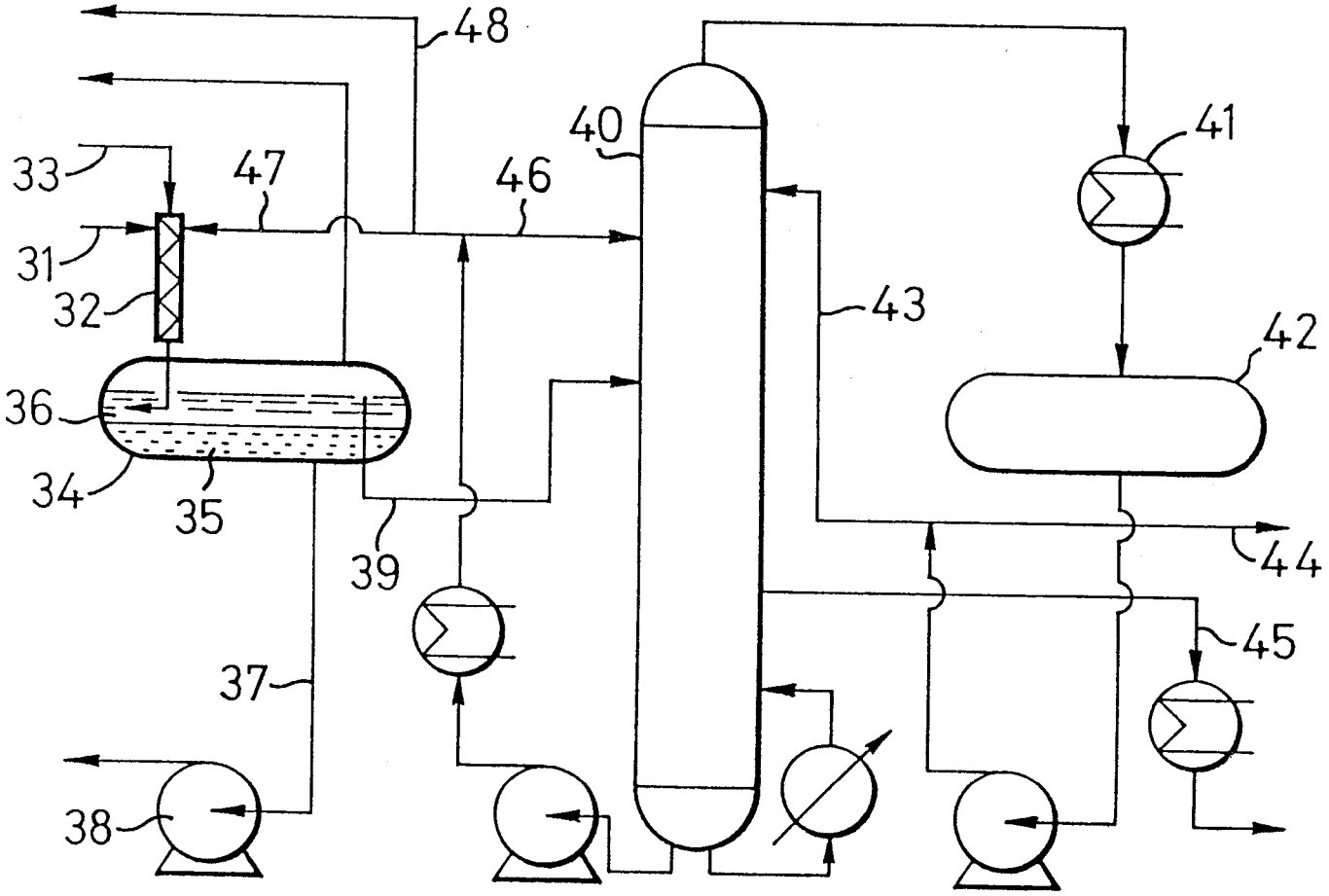

Fig. 3