

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 761132 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 761132

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.04.1976**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.04.1976**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.10.1976**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

24.04.1975 FR 7512799

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Rhone- Poulenc Industries, 22, Avenue Montaigne, 75008 Paris, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Mercier, Jules, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Menetelmä etikkahapon talteenottamiseksi sen laimeista vesiliuoksista

Förfarande för tillvaratagande av ättiksyra ur dess svaga vattenlösningar

RHONE-POULENC INDUSTRIES, 22, Avenue Montaigne, 75 Paris 8ème, Ranska

Menetelmä etikkahapon talteenottamiseksi sen laimeista vesiliuoksista -
Förfarande för tillvaratagande av ättiksyra ur dess svaga vattenlös-
ningar

Keksintö koskee entistä parempaa menetelmää etikkahapon talteenotta-
miseksi sen erittäin laimeista vesiliuoksista.

Sanonnalla "erittäin laimea vesiliuos" tarkoitetaan liuoksia, joiden
happopitoisuus on suuruusluokkaa 1-3 paino-%.

Etikkahapon talteenottomenetelmät sen vesiliuoksista käsittävät yleensä sen, että suoritetaan jatkuva uutto vesifaasissa liuottimella, joka on valittu sekä hyvien hapon uuttokertoimensa mukaan että selektiivisyytensä mukaan, so. sen mukaan, mihin hapon rikastumissuhteeseen liuottimen vesipitoisuuteen nähden liuottimella voidaan päästä.

Näiden menetelmien mukaan uutekerros, jossa etikkahapon väkevyys veden nähden yleensä on suurempi kuin sen väkevyys käsiteltävässä seoksessa, tislataan sitten jatkuvasti toisaalta hapon erottamiseksi vedettömänä eikä enää liuotinta sisältävänä, ja toisaalta samanaikaisesti vetisen ja hapottoman liuottimen ja veden erottamiseksi heteroaseotropian avulla. Vetinen liuotin palautetaan uuttoon. Vesiliuos, josta happo on poistettu, käsitellään kolonnissa siihen liuenneen liuottimen talteenottamiseksi.

Liuottimena voi olla jokin orgaaninen yhdiste yksinään tai jokin orgaanisten yhdisteiden seos.

Tiettyä liuotinta käytettäessä tämän erotusvaiheen taloudellisuus, joka on orgaanisen kerroksen sisältämän etikkahapon ja veden määrän suhteen funktio, riippuu, muiden olosuhteiden ollessa samat, käsiteltävän lähtö-vesiliuoksen etikkahappopitoisuudesta. Tästä seuraa, että se lämpöenergiamäärä, joka tarvitaan etikkahapon erottamiseen happopitoisen liuottimen orgaanisesta kerroksesta, on sitä suurempi, mitä alhaisempi uutettavan alkuperäisen etikkahapon vesiliuoksen väkevyys on.

US-patenttijulkaisussa 1 860 553 esitetään, että rasvahapot voidaan uuttaa niiden laimeista liuoksista sopivilla liuottimilla, kuten etikkahappoestereillä ja että asetaatit voivat olla happojen liuottimina ja aseotrooppisina aineina veden eliminoimiseksi tislausvaiheessa.

Kyseessä olevaa menetelmää voidaan pitää klassisena uuttamismenetelmänä jonkin hapon liuottimella. Ammattimiehelle on selvää, että tällaista menetelmää voidaan käyttää taloudellisesti liuosten käsittelemiseksi, joiden etikkahappopitoisuus on vähintään 10 %, mutta on myös itsestään selvää, että mainitun menetelmän mukaisesti muodostuvat käyttökustannukset ja käytetyn tekniikan kustannukset erittäin laimeitten liuosten käsittelemiseksi sellaisiksi, ettei menetelmällä ole taloudellista hyötyä.

US-patenttijulkaisu 3 488 386 esittää, että etikkahappoa voidaan ottaa talteen sen laimeista tai väkeivistä liuoksista tai vesipitoisesta ammoniumasetaatista muuttamalla etikkahappo vesipitoiseksi ammoniumasetaatiksi kuumentamalla ammoniumasetaatia tislusvyöhykkeessä. Tämä menetelmä soveltuu nesteisiin, jotka sisältävät tyypillisesti 20 paino-% etikkahappoa. Mainitussa julkaisussa esitetään, että mitä suurempi on käsiteltävien liuosten konsentraatio, sitä taloudellisemmaksi menetelmä osoittautuu. Tarkasteltaessa julkaisun esimerkkejä, käy selvästi ilmi, että sanalla laimea tarkoitetaan liuoksia, joiden etikkahappokonsentraatio on ainakin 20 paino-%. Tämän pitoisuuden alittavissa tapauksissa ei menetelmällä katsota olevan taloudellista käyttöä.

US-patenttijulkaisussa 3 488 386 hajotetaan ammoniumasetaatti termisesti erittäin korkeissa lämpötiloissa, jotka ovat noin 175-189°C ja lämpötilan sanotaan olevan oleellinen.

Kun etikkahappopitoisuus on noin 1-3 paino-%, muodostuu lämpö-energian kustannus ja vastaavasti investointien suuruus niin suureksi, ettei edellä mainituilla menetelmillä ole minkäänlaista taloudellista hyötyä. Lämpötilan kohottaminen US-patenttijulkaisun 3 488 386 mukaisiin arvoihin aiheuttaa lisäksi sen, että materiaalin valintaan täytyy kiinnittää erityistä huomiota. Niinpä joudutaan käyttämään hyvin korroosiota kestävästä materiaalista, joka on tavallisesti varsin kallista.

Edellä mainittujen epäkohtien korjaamiseksi on nyt saatu aikaan uusi, entistä parempi jatkuva menetelmä etikkahapon talteenottamiseksi jatkuvasti sen erittäin laimeista vesiliuoksista.

Keksinnön mukaisen menetelmän tunnusomaiset piirteet on annettu oheisissa patenttivaatimuksissa.

Pääasialliset menetelmävaiheet ovat seuraavat:

- etikkahapon uuttaminen vesifaasista sopivalla liuottimella,
- happopitoisen uutteen neutraloiminen vesipitoiseen nesteeseen liuotetulla ammoniakilla,
- vesifaasin ja orgaanisen faasin erottaminen,
- muodostuneen ammoniumasetaatin, joka sisältyy vesifaasiin, terminen hajottaminen.

Uuttamisvaiheessa käytettävän liuottimen tai liuotinseoksen lajin ja määrän määräävät tässä tekniikassa tunnetut näkökohdat. Olennaista on, että uuttoliuottimella on hyvä uuttokerroin ja että se sopii yhteen neutraloimisvaiheessa läsnä olevien ammoniakijohdosten kanssa. Lisäksi käytetyn liuotinmäärän ja käsiteltävän happoisen veden määrän suhde R on optimoitava niin, että voidaan toisaalta saada orgaaniseen faasiin mahdollisimman suuri hapon (hapon + veden) pitoisuus ja että toisaalta voidaan käyttää tavallista uuttokolonnia, joka ei vaadi suuria investointeja. Yleisesti sanottuna oikein valitulla liuottimella uutossa voidaan päästä suuruusluokkaa 95 % hyötysuhteisiin kun suhde R on suuruusluokkaa 1,5.

Esillä olevan keksinnön mukaan saatu happopitoinen uute neutraloidaan vesipitoiseen nesteeseen liuotetulla ammoniakilla. Ammoniakkia on mieluummin stökiömetrinen määrä; pieni, alle 5 % erotus stökiömetriaan nähden ei kuitenkaan millään tavoin haittaa työvaiheen hyvää sujumista.

Näin syntyy ammoniumasetaatia sisältävä vesifaasi, joka sisältää osan happopitoisessa uutteessa alunperin olleesta vedestä.

Näin saadaan vesiliuos, jossa on (potentiaalista) etikkahappoa rikastuneena lähtöliuokseen verrattuna. Ammoniumasetatin jakautumiskerroin on hyvin edullinen vesifaasissa, niin että uuttoliuotin, josta happo on poistettu, tarvitsee pestä vain hyvin pienellä, suuruusluokkaa 2,5-4 paino-% pestävästä liuoksesta olevalla vesimäärällä ammoniumasetatin erottamiseksi käytännöllisesti katsoen täydellisesti liuotimesta. Luonnollisesti tämä pesu alentaa vesiliuoksen ammoniumasetattipitoisuutta. Joka tapauksessa tämän liuoksen potentiaalisen etikkahapon tiitteri pysyy suurempana kuin tiitteri "potentiaalinen happo + vesi" orgaanisessa faasissa. Tällä tavoin tämän pesun ansiosta uuttoliuotin voidaan välittömästi kierrättää takaisin uuttovaiheeseen tarvitsematta kuluttaa lämpöä sen regeneroimiseen. Itse asiassa, paitsi että se on riittävän puhdasta täyttääkseen tehtävänsä uuttoagenssina, lisäksi pesun välttäneet ammoniumasetattijäljet siinä ovat niin pienet, etteivät ne aiheuta sitä vaaraa, että uuttovaiheen vesipäästön orgaanisten aineiden pitoisuus suurenisi.

Esillä olevan keksinnön toinen tunnusmerkki on ammoniumstasetatin terminen hajotus, joka käsittää etikkahapon vapauttamisen samalla ottaen talteen yhtä aikaa vapautunut ammoniakki sen kierrättämiseksi välittömästi takaisin neutralointivaiheeseen.

Tätä tarkoitusta varten suoritetaan ammoniumasetatin hajottaminen sopivasti lämmitetyssä tislaukskolonnissa, joka on varustettu välipohjilla, jotka muodostavat reaktiotilan, kolmannen aineen läsnäollessa, joka muodostaa veden kanssa hetero-aseotroopin, jonka kiehumapiste on mahdollisimman alhainen ja joka edullisesti on sama kuin uuttoliuotin. Tämän tislaukskolonnin keskiosaan syötetään ammoniumasetattia ja sopivasti valittu määrä mainittua kolmatta ainetta kantajaineena.

On mitä tärkeintä, että kantaja-aineena käytetään ainetta, joka on valittu oikein ottaen huomioon käytössä oleva kemiallinen järjestelmä.

Itse asiassa tämän kolmannen aineen on muodostettava veden kanssa mahdollisimman paljon vettä sisältävä hetero-aseotrooppi, jonka kiehumapiste on riittävän korkea, jotta sen erottaminen ammoniakista käy helposti ja täydellisesti.

Sen on pystyttävä pysyttämään liuoksessa ammoniumasetaatti, joka ei vielä ole hajonnut, lopetusvyöhykkeessä, joka on kolonnin alaosassa, jossa reaktioseos on tullut vedettömäksi tai lähes vedettömäksi, mikä sulkee pois hiilivedyt ja eetterit.

Se ei saa reaktio-olosuhteissa muodostaa irreversiibeileitä yhdisteitä ammoniakin kanssa, mikä sulkee pois karbonyyliryhmiä sisältävät yhdisteet kuten ketonit ja aldehydit.

Sen on ammoniumasetaatin hajotuskolonnin toimintaolosuhteissa muodostettava etikkahapon kanssa homogeeninen nestemäinen seos, joka kuitenkin myöhemmin voidaan erottaa ainesosiinsa johtamalla siihen vettä.

Ottaen huomioon nämä vaatimukset on todettu, että kolmantena aineena on sopivaa käyttää jotakin orgaanisen hapon esterä, mieluummin jotakin alifaattista asetaattia, jonka alkoyyliradikaali on peräisin alkoholista, joka itse täyttää edellä luetellut ehdot. Koska toisaalta on edullista, kuten edellä on mainittu, käyttää tässä hajotusvaiheessa kolmantena aineen samaa ainetta kuin aikaisemmin on käytetty uuttoluottimenä, joudutaan näissä kahdessa vaiheessa, nimittäin uutossa ja hajotuksessa, käyttämään alkoyyliasetaatia ja vastaavan alkoholin seosta. Niinpä esillä olevan keksinnön mukaan näissä kahdessa vaiheessa, uutossa ja hajotuksessa, käytetään mieluummin joko butyyliasetaatia ja butanolin seosta tai isobutyliasetaatia ja isobutanolin seosta.

Alkoyyliasetaatia ja vastaavan alkoholin määrien suhteen on oltava oikein valittu, niin että mainittu seos on hyvä uuttoagenssi ja, tapauksesta riippuen, sekundaarien hydrolyysi- tai esteröitymisreaktoiden estämiseksi tai edistämiseksi.

Itse asiassa, koska tiedetään että alkoholi pystyy reagoimaan ammoniumsuolan kanssa niin että muodostuu esterä, niin jos halutaan saada

mahdollisimman suuri saanto vapaata etikkahappoa, alkoyyliasetaatin ja alkoholin määräsuhde kolmannessa aineessa on valittava niin, että vältetään esterin muodostuminen hajotettavan ammoniumasetaatin kustannuksella kun alkoholia on ylimäärä. On todettu, että optimaali painosuhte näissä seoksissa on suuruusluokkaa 75 % alkoyyliasetaattia ja 25 % vastaavaa alkoholia. Kolonnissa vallitsevista lämpötiloista riippuen ammoniumasetatti voi vaatia hajaantuakseen 1-4 tunnin viipymisajan, ja vapautunut ammoniakki poistuu ylhäältä.

Samaan aikaan tuodaan mukana vettä hetero-aseotrooppisesti kolmannen aineen avulla ja erotetaan se viimeksimainitusta kolonnin yläosaan sovitetulla, dekantointivälipohjalla, kun taas alhaalta saadaan vedetön etikkahappo kolmanteen aineeseen liuenneena, joka siis toimii liuottimena.

Ammoniumasetaatin täydellisen hajaantumisen aikaansaamiseksi, jos toimitaan ilmakehän paineessa, on välttämätöntä toimia lämpötila-alueella 90-130°C, varsinkin alueella 105-127°C.

On kuitenkin mahdollista toimia hiukan korkeammassa paineessa, joka ei ylitä 1500 mm Hg, jolloin hajotusvyöhykkeen lämpötila asetellaan niin, että saadaan hyväksyttävissä oleva hajaantuminen.

Tällaisessa seoksessa etikkahappopitoisuus hajotusreaktion päättyessä on 10-20 %, mieluummin 12-15 % vedettömästä seoksesta laskettuna.

Sitten etikkahappo erotetaan vedettömästä kolmannesta aineesta viimeisessä tislaukskolonnissa kantaja-aineena toimivan veden läsnäollessa. Täten saadaan talteen kolmas aine kolonnin yläosasta, hetero-aseotropismilla, se erotetaan vedellä kyllästettynä vesipitoisesta kerroksesta ja kierrätetään takaisin hajotusvaiheeseen. Kolonnin alaosasta otetaan talteen vedetön etikkahappo.

Luonnollisesti, niin kuin kaikissa uuttomenetelmissä, kolmas aine eli liuotin, joka on liuenneena hapottomaan veteen ja poistuu uuttokolonnista, on otettava talteen tislaamalla; tähän tarkoitukseen voidaan käyttää sitä lämpöä, joka on käytettävissä ammoniumasetaatin hajotuskolonnin ja vedettömän hapon erotuskolonnin yläpäissä, tavanomaisella lämmön talteenottotekniikalla, saattamalla hapottoman veden tislaukskolonni toimimaan alipaineessa.

Edellä olevan keksinnön mukaan voidaan täten taloudellisesti saada vedetöntä etikkahappoa.

Esillä olevan keksinnön erään toisen tunnusmerkin mukaan etikkahapon talteenottomenetelmä suoritetaan sillä tavoin että etikkahapon lisäksi saadaan suurempi tai pienempi määrä alkoyyliasetaattia, erityisesti butyyliasetaattia tai isobutyliasetaattia.

Niin kuin edellä on sanottu, tiedetään, että ammoniumsuolan ja alkoholin välisellä reaktiolla voidaan saada estereitä; niinpä US-patenttijulkaisussa 2 565 487 selitetään n-butyliasetaatin valmistus ammoniumasetaatista ja n-butanolista. Esillä olevan menetelmän puitteissa riittää se, että alkoholin ja alkoyyliasetaatin suhdetta kolmannessa aineessa ammoniumasetaatin hajotusvaiheessa modifioidaan. Saattamalla hajotuskolonnein syötettävän kolmannen aineen alkoholipitoisuus välille 30-60 % ja säätämällä vastaavasti tämän kolonnin toimintaa, saadaan tuotetuksi tietty määrä alkoyyliasetaattia etikkahapon lisäksi. Luonnollisesti tässä tapauksessa se vastaavan alkoyyliasetaatin ja alkoholin seoksen osa, joka kierrätetään takaisin asetaatin hajotusvaiheeseen, on aseteltava uudelleen ja täydennettävä lisäämällä siihen alkoholia määrä, joka vastaa ammoniumasetaatin esteröimää alkoholimäärää, niin että kolmannen aineen koostumus hajotuskolonnissa saadaan pysytetyksi sopivana.

Oheinen piirustus esittää kaaviollisesti laitosta, joka on sopiva keksinnön mukaisen menetelmän suorittamiseen ja esitetään puhtaasti havainnollistavassa vaan ei rajoittavassa mielessä.

Uttokolonne 1 toimii vastavirtaan. Käsiteltävää etikkahapon vesiliuosta syötetään putkea 2 myöten ja uuttoliuotinta putkea 3 myöten. Tämän kolonnin yläpäästä putkea 4 myöten poistuva happopitoinen uute syötetään neutralointi- ja pesukolonnin 5 alapäähän, johon myös syötetään ammoniakkiliuosta putkea 6 myöten ja vettä sen yläpäähän putkea 7 myöten. Ammoniakilla neutraloimalla ja vedellä pesemällä hapottomaksi tehty liuotin palaa uttokolonnein johtoa 8 ja sitten johtoa 3 myöten. Kolonnin 5 alapäästä ammoniumasetaatin vesiliuos virtaa johtoa 9 myöten otettavaksi talteen altaaseen 10.

Tästä altaasta lähetetään putkea 11 myöten tietty määrä ammoniumasetaattia ammoniakin kyllästyskolonnin 12 yläpäähän, jonka alapäähän myös syötetään kierrettävää ammoniakkikaasua putkea 13 myöten ja

tuoretta täydennysammoniakkia putkea 14 myöten.

Kolonnin 12 alapäästä poistetaan putkea 6 myöten ammoniumasetaatin vesiliuosta, joka on rikastetta sillä ammoniakkimäärällä joka on tarpeen etikkahapon neutralointiin kolonnissa 5.

Altaasta 10 lähtee myös putki 15, jota myöten syötetään ammoniumasetaatin vesiliuosta tämän asetaatin hajotuskolonnein 16. Tämä kolonni saa samanaikaisesti putkea 17 myöten, joka avautuu putkeen 15, sen määrän kolmatta ainetta, joka on tarpeen sen hetero-aseotrooppista toimintaa varten ja mahdollisesti alkoholitäydennyksen putkea 18 myöten. Tämä kolonni 16, jota sen alapäästä lämmitetään lämmönvaihtimella 19, on yläosassaan varustettu kuumadekantointivälipohjalla 20.

Ammoniumasetaatin termisessä hajotuksessa vapautunut ammoniakki lähetetään putkea 21 myöten lauhduttimeen 22, joka on yhdistetty kolonnein 16 myös palautusjäähdytysputkella 23, josta lähtee talteenotetun ammoniakkin kyllästyskolonnissa 12 syöttävä putki 13.

Kolmannen aineen mukanaan kuljettaman ammoniumasetaatin vesiliuoksen vesi poistetaan dekantointivälipohjan 20 alisesta kerroksesta putkea 24 myöten ja lähetetään apukolonnein 25, jota sen alaosaan lämmittää lämmönvaihdin 26; kolmas aine ja ammoniakki, jotka ovat olleet liuennut veteen, poistetaan tämän kolonnin yläpäästä kaasun muodossa ja lähetetään kolonnein 16 putkea 27 myöten, kun taas puhdistunut vesi lähetetään putkea 28 myöten altaaseen 29, joka toimii välisäiliönä. Tästä altaasta 29 voidaan syöttää vettä kolonnein 5 putkea 7 myöten ja hapon erotuskolonnein 31 putkea 30 myöten; lisäksi putkea 32 myöten voidaan joko poistaa mahdollinen liikavesi tai laitosta käynnistettäessä syöttää altaaseen laitoksen toiminnalle välttämätön vesimäärä.

Erotuskolonnein 31 syötetään putkea 33 myöten etikkahapon ja kolmannen aineen seosta kolonnin 16 alapäästä. Se on yläpäästään varustettu dekantointivälipohjalla 34 sekä lauhduttimella 35, johon se on yhdistetty joutsenkaulalla 36 ja palautusjäähdytysputkella 37. Tämä kolonni 31 on myös varustettu pintakuumentimella 38 ja sivupoistoputkella 39 etikkahapon poistoa varten höyryfaasissa, joka johtaa lauhduttimeen 40, josta vedetön etikkahappo saadaan.

Dekantointivälipohjalta 34 poistetaan putkea 17 myöten orgaaninen kerros, joka koostuu vedellä kyllästetystä kolmannesta aineesta, ja palautetaan hajotuskolonnein 16 putkea 15 myöten.

Siinä tapauksessa, että prosessia ohjataan niin, että saadaan tietty määrä alkoyyliasetaattia, osa putkea 17 myöten poistetusta orgaanisesta kerroksesta otetaan putkeen 41 ja johdetaan tavanomaiseen mainitun alkoyyliasetaatin erotus- ja puhdistuslaitteeseen.

Putkea 42 myöten voidaan suorittaa juoksutus epäpuhtauspitoisuuden alentamiseksi; näin poistettu neste voidaan palauttaa uuttokolonnein 1.

Kolonnin 1 alapäästä hapoton vesi lähtee putkea 43 myöten, kulkee lämmönvaihdinten 44 ja 45 kautta ja syötetään tislaukskolonnein 46, jota alapäästä lämmittää lämmönvaihdin 47 ja joka on varustettu dekantointivälipohjalla 48. Orgaanisen kerroksen muodostavat, talteen saatu liuotin voidaan poistaa välipohjalta 48 putkea 49 myöten ja johtaa se altaaseen 50, josta se palautetaan uuttokolonnein.

Lämmönvaihtimissa 22 ja 35 käytettävissä oleva lämpö voidaan käyttää hyväksi kolonnin 46 lämmitykseen, joka edullisesti toimii alipaineessa.

Kolonneihin 16, 25 ja 31 toimitettava höyrymäärä, joka on tarpeen yhden tonnin puhdistettua, vedetöntä etikkahappoa valmistukseen, voidaan ilmaista seuraavalla suhteella:

$$Q = \frac{10}{x} + 12,$$

jossa x tarkoittaa käsiteltävän liuoksen etikkahappopitoisuutta painoprosentteina ja on välillä 1-3. Tämä höyrymäärä on ainakin kaksi tai kolme kertaa pienempi kuin ne määrät, jotka tavallisesti ovat tarpeen etikkahapon tavanomaisissa sen erittäin laimeissa liuoksissa uuttamismenetelmissä.

Seuraava esimerkki havainnollistaa, keksintöä rajoittamatta, erästä keksinnön mukaisen menetelmän sovellutusmuotoa, suoritettuna jatkuvasti edellä selitetyssä laitteistossa.

Esimerkki 1Etikkahapon talteenotto sen 1 % vesiliuoksesta

Uuttokolonniin 1 syötetään putkea 2 myöten tuntia kohti etikkahapon vesiliuosta määrä, joka koostuu 99 tonnista vettä ja 1 tonnista happoa ja putkea 3 myöten 160,418 tonnia seosta, jossa on 153 tonnia kolmantena aineena toimivaa liuotinta, jossa on 25 % butanolia ja 75 % butyyliasetaattia, 7,4 tonnia vettä ja 0,018 tonnia ammoniumasettaattia (tuntia kohti samoin kuin seuraavatkin määrät).

Kolonnin 1 alapäästä poistetaan putkea 43 myöten 102,068 tonnia seosta, jossa on 99 tonnia vettä, 3 tonnia kolmatta ainetta, liuotinta. 0,05 tonnia happoa ja 0,018 tonnia ammoniumasettaattia. Tämä seos johdetaan liuottimen poistokolonniin 46.

Kolonnin 1 yläpäästä poistuu putkea 4 myöten 158,35 tonnia happouutetta, joka koostuu 7,4 tonnista vettä, 0,95 tonnista etikkahappoa ja 150 tonnista kolmatta ainetta. Etikkahapon uuton hyötysuhde on siis 95 %. Etikkahapon väkevyys laskettuna etikkahapon ja veden yhteismäärästä uutteessa on 11,4 %.

Tämä happouute neutraloidaan sitten kolonnissa 5 putkea 6 myöten syötetyllä vesiliuoksella, jossa on 0,265 tonnia ammoniakkia, 1,202 tonnia ammoniumasettaattia ja 4,07 tonnia vettä. Kolonniin 5 tulee samaan aikaan putkea 7 myöten 4,07 tonnia vettä neutraloidun kolmannen aineen pesua varten, joka sitten palaa uuttokolonniin 1; näin kierrätetään takaisin 175,418 tonnia seosta, joka koostuu 150 tonnista kolmatta ainetta, 7,4 tonnista vettä ja 0,018 tonnista ammoniumasettaattia.

Kolonnin 5 alapäästä otetaan putkea 9 myöten talteen 10,544 tonnia liuosta, jossa on 2,404 tonnia ammoniumasettaattia, 8,14 tonnissa vettä. Tämän liuoksen väkevyys potentiaalisesti etikkahappoon nähden, laskettuna potentiaalisen etikkahapon ja veden yhteismäärästä, on 18,8 %. Tämä liuos jaetaan yhtä suurina määrinä altaasta 10 kolonniin 12 putkea 6 myöten ja kolonniin 16 putkea 15 myöten.

Kolonniin 16 syötetään samaan aikaan putkea 17 myöten seosta, jossa on 6,86 tonnia kolmatta ainetta, joka tässä toimii kantaja-aineena, ja 0,33 tonnia vettä. Tähän kolonniin syötettyjen komponenttien viipymisaika siinä on 3 tuntia ja kolonnin reaktiovyöhykkeessä vallitseva lämpötila on 105 ja 127°C välillä.

Ammoniumasetaatin termisesti hajaantuessa vapautunut ammoniakki poistuu kolonnin 16 yläpäästä, ja kuljettuaan lauhduttimen 22 läpi, se johdetaan kolonniin 12 putkea 13 myöten altaasta 10 takaisin kierrätetyn ammoniumasetaatin vesiliuoksen kyllästämiseksi, johon kolonniin 12 lisäksi syötetään 0,018 tonnia tuoretta ammoniakkia putkea 14 myöten.

Dekantointivälipohjalta 20 poistetaan vesifaasi ja johdetaan se kolonniin 25, jonka alapäästä poistetaan 4,40 tonnia vettä putkea 28 myöten altaaseen 29. Tästä altaasta lähetetään 4,07 tonnia vettä kolonniin 5 putkea 7 myöten liuottimen pesua varten siinä, ja 0,33 tonnia erotuskolonniin 31 putkea 30 myöten kantaja-aineeksi.

Kolonnin 16 alapäästä saadaan seosta, jossa on 0,936 tonnia etikkahappoa ja 6,86 tonnia vedetöntä kolmatta ainetta. Tällä seoksella syötetään erotuskolonnia 31.

Kolonnista 31 poistetaan 0,936 tonnia puhdasta etikkahappoa putkea 39 myöten ja lähetetään se lauhduttimeen 40 josta se otetaan talteen lopputuotteena.

Dekantointivälipohjalta 34 poistetaan vedellä kyllästetty kolmas aine ja lähetetään se kolonniin 16 putkea 17 myöten.

Kolonne 46, jossa uuttokolonnista tulevasta vesistä poistetaan liuotin, toimii 250 mm Hg absoluuttisessa paineessa. Siihen toimitettu lämpö saadaan lauhduttimesta 22 ja 35. Tämä liuottimen talteenotto saadaan siis toimeksi ilman ulkopuolista lämpöä.

Se höyrymäärä, joka kolonnien 16, 25 ja 31 alapäihin on tuotava on yhteensä alle 22 tonnia kolonnista 31 talteenotettavan etikkahapon tonnia kohti.

Esimerkki 2

Toimitaan kuin edullisessä esimerkissä, paitsi että hajotuskolonniin 16 syötetään tuntia kohti putkea 18 myöten seosta jossa on:

- butanolia 2 590 kg
- butyyliasetaattia 2 556 kg

ja putkea 15 myöten vesiliuosta, jossa on:

- ammoniumasetaattia 1 155 kg
- vettä 3 500 kg

Ammoniumasetaatin hajaantumisesta syntyneestä etikkahaposta muuttuu osa, noin 10 %, butyyliasetaatiksi, ja talteen saadaan:

- putkea 13 myöten: ammoniakkia 255 kg
- putkea 28 myöten: vettä 3 573 kg
- putkea 33 myöten:
 - etikkahappoa 900 kg
 - butyyliasetaattia 2 730 kg
 - butanolia 2 479 kg

Patenttivaatimukset

1. Jatkuva menetelmä etikkahapon talteenottamiseksi kvantitatiivisesti sen erittäin laimeista, suuruusluokkaa 1-3 paino-%:sista vesiliuoksista, t u n n e t t u siitä, että suoritetaan perättäin seuraavat työvaiheet:

- etikkahappo uutetaan jollakin liuottimella,
- hapan uute neutraloidaan stökiometrisellä määrällä vesipitoiseen nesteeseen liuotettua ammoniakkia,
- vesifaasi erotetaan orgaanisesta faasista, ja
- vesifaasin sisältämä, muodostunut ammoniumasetaatti hajotetaan termisesti.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että erotettu orgaaninen faasi pestään pienellä vesimäärällä, saatu pesuvesi lisätään erotettuun vesifaasiin, ja saadussa vesipitoisessa seoksessa oleva ammoniumasetaatti hajotetaan termisesti.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ammoniumasetaatin terminen hajotus suoritetaan sopivasti lämmitetyssä tislaukskolonnissa, joka on varustettu välipohjilla, jotka muodostavat reaktiotilan, jonkin kolmannen aineen läsnäollessa, joka veden kanssa muodostaa hetero-aseotroopin, jonka kiehumispiste on mahdollisimman alhainen, ja johon kolonniin jatkuvasti syötetään ammoniumasetaatin vesiliuosta ja mainittua kolmatta ainetta, ja kolonnista poistetaan, toisaalta sen yläpäästä vettä ja regeneroitunutta ammoniakkia ja toisaalta sen alapäästä kolmannen aineen ja etikkahapon vedetöntä seosta.

miten kolmas aine jo etikkahappo
estämään kiskoa

Patenttivaatimukset

1. Jatkuva menetelmä etikkahapon talteenottamiseksi kvantitatiivisesti sen erittäin laimeista, n. 1-3 paino-% vesiliuoksista, joka menetelmä käsittää etikkahapon uuttamisen orgaanisella liuottimella, t u n n e t t u siitä, että hapon uute neutraloidaan stökiömetrisellä määrällä vesipitoiseen nesteeseen liuotettua ammoniakkia, sitten vesifaasi erotetaan orgaanisesta faasista, jonka jälkeen vesifaasin sisältämä, muodostunut ammoniumasetaatti hajotetaan termisesti sopivasti lämmitetyssä tislauskolonnissa, joka on varustettu välipohjilla, jotka muodostavat reaktiotilan, ilmakehän paineessa, lämpötilassa 90-130°C kolmannen aineen läsnäollessa, joka muodostaa veden kanssa heteroaseotroopin, jonka kiehumispiste on mahdollisimman alhainen, jolloin saadaan toisaalta kolonnin yläosassa vettä ja regeneroitua ammoniakkia ja toisaalta alapäässä kolmannen aineen ja etikkahapon vedetöntä seosta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että erotettu orgaaninen faasi pestään pienellä vesimäärällä, saatu pesuvesi lisätään erotettuun vesifaasiin ja saatuun vesipitoiseen seokseen sisältyvä etikkahappo hajotetaan termisesti.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila kolonnin reaktiovyöhykkeessä on välillä 105-127°C.
4. Jonkin edellä olevista patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kolmas aine on orgaanisen hapon esterin ja erityisesti alkoyyliasetatti.
5. Jonkin edellä olevista patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kolmas aine on identtinen liuottimen kanssa, jota käytetään etikkahapon uuttamiseksi sen vesiliuoksesta.
6. Vaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuotin ja kolmas aine koostuvat alkoyyliasetatin ja vastaavan alkoholin seoksesta, erityisesti n-butyylin ja n-butanolin seoksesta tai isobutyylin ja isobutanolin seoksesta.
7. Vaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,

että käytetään seosta, joka koostuu noin 75 paino-%:sta alkoyyli-
asetaatista ja 25 paino-%:sta vastaavaa alkoholia.

Patentkrav

1. Kontinuerligt förfarande för kvantitativ återvinning av ättiksyra från dess högst avspädda, ca 1-3 vikt-% vattenlösningar, vilket förfarande innefattar ättiksyrans extrahering med ett organiskt lösningsmedel, k ä n n e t e c k n a t av att det sura extraktet neutraliseras med en stökiometrisk mängd i en vattenhaltig vätska löst ammoniak, vattenfasen sedan separeras från den organiska fasen, varefter den bildade ammoniumacetaten, som innehåller vattenfasen, sönderdelas termiskt i en lämpligt uppvärmd destilleringskolonn, som är försedd med mellanbotten, vilka bildar ett reaktionsrum, under atmosfärtryck, i temperatur av 90-130°C i närvaro av ett tredje medel, som med vatten bildar en heteroazeotrop med så låg kokpunkt som möjligt, varvid erhålles å ena sidan i kolonnens övre del vatten och regenererad ammoniak och å andra sidan i nedre del en vattenfri blandning av det tredje medlet och ättiksyra.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att den separerade organiska fasen tvättas med en liten mängd av vatten, det erhållna tvättvattnet tillsättes till den separerade vattenfasen och den vattenhaltiga blandningen innehållande ättiksyran sönderdelas termiskt.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att temperaturen i kolonnens reaktionszon är mellan 105 och 127°C.
4. Förfarande enligt något av föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att det tredje medlet är en ester av en organisk syra och tillträdesvis en alkoylacetat.
5. Förfarande enligt något av föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att det tredje medlet är identiskt med lösningsmedlet, som används för extraheringen av ättiksyran från dess vattenlösning.
6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t

av att lösningsmedlet och det tredje medlet består av en blandning av en alkoylacetat och en motsvarande alkohol, speciellt av en blandning av n-butyl och n-butanol eller av en blandning av isobutyl och isobutanol.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t av att en blandning, som består av ca 75 vikt-% av alkoylacetat och 25 vikt-% av motsvarande alkohol, används.

