

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 925331 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 925331

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C 51/47
C07C 51/573
C07C 51/57 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 24.11.1992

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 24.11.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 26.05.1993

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

25.11.1991 US 799455

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Hoechst Celanese Corporation, Route 202-206 North, Somerville, NJ, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Scates, Mark O., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Warner, R. Jay, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Torrence, G. Paull, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Halogenidiepäpuhtauksien poistaminen orgaanisista nesteistä

Avlägsnande av halogenidföreningar från organiska vätskor

Halogenidiepäpuhtauksien poistaminen orgaanisista nesteistä

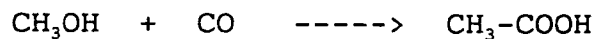
Keksinnön tausta

5 Tämä keksintö koskee halogenidiepäpuhtauksien poistamista halogenidien likaamista nesteistä. Tämä keksintö on erityisen tehokas halogenidiepäpuhtauksien poistamisessa halogenidipitoisista orgaanisista nesteistä, kuten karbonylointimenetelmien reaktiotuotteista.

10 Karbonylointi on menetelmä, jota käytetään monien kaupallisesti tärkeiden kemikaalien valmistuksessa. Tällaisia kemikaaleja ovat karboksyylihapot, karboksyylihapoanhydridit, etikkahaptoanhydridi, propionihappo sekä glyoksyylihappo. Erityisen tärkeä karbonyloimalla valmistettava karboksyylihappo on etikkahappo. Kemian teollisuus tuottaa vuosittain miljoonia tonneja etikkahappoa käytettäväksi monien muiden hyödyllisten kemikaalien, kuten vi-

15 nyyliaasetatin ja selluloosa-asetatin, valmistuksessa. Esimerkiksi vinyyliaasetatti on raaka-aineena polyvinyyliaasetatille, termoplastille, jota käytetään liimojen, vesipohjaisten maalien ja lateksimaalien valmistamiseen. Selluloosa-asetattia käytetään monien tuotteiden, kuten muovikuitujen, kalvojen ja levyjen valmistamiseen. Seuraava yhtälö kuvaa yleistä reaktiota metanolin karbonyloimiseksi hiilimonoksidilla etikkahapon muodostamiseksi:

20



30 Karbonylointimenetelmissä käytetään tyypillisesti metallikatalyyttejä, kuten kobolttia, nikkeliä tai rodiumia nestemäisessä reaktioväliaineessa. Esimerkiksi metanolin karbonyloinnissa etikkahapon valmistamiseksi käytetään katalyyttinä yleensä rodiumia kontaktoimalla reagensseja rodiumilla reaktioväliaineessa.

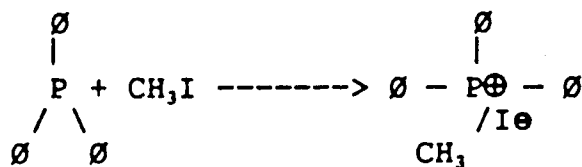
Reaktioväliaine on yleensä orgaaninen liuos, joka sisältää lähtöaineet ja katalyytin. Lisäksi näissä reaktiojärjestelmissä käytetään tyypillisesti halogeenipitoisia katalyytin promoottoriaineita. Tavallisia promoottoreita ovat alkyylihalogenidit. Etikkahapon valmistuksessa käytetään tyypillisesti promoottoreina alkyylijodideja, eniten metyylijodidia. Rodiumin katalysoimassa etikkahapposynteesissä uskotaan aktiivisen muodon olevan $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ -. Lisäksi reaktioväliaineeseen voidaan lisätä jodidisuoloja, kuten natriumjodidia, kaliumjodidia tai litiumjodidia tai niiden seosta kopromoottoriksi tai katalyytin stabilointiaineeksi. Tuloksena tästä on erittäin halogeenipitoinen reaktioseos.

Vaikka halogenidipromoottorit ja stabilointiaineet, kuten metyylijodidi ja I^- -suolat, parantavat karbonylointimenetelmien tehokkuutta ja tuottavuutta, on halogenidiyhdisteiden jatkuva läsnäolo karbonylointireaktiossa ei-toivottavaa. On tavallista, että jopa tehokkaan puhdistamisen jälkeen karbonylointireaktion tuotteet sisältävät tyypillisesti epäpuhtautena alkuperäisiä halogeeniyhdisteitä joita lisättiin reaktioväliaineeseen ennen karbonylointireaktiota sekä uusia halogenidiyhdisteitä jotka ovat muodostuneet karbonylointireaktion aikana. Esimerkiksi metanolin karbonyloinnissa hiilimonoksidilla käyttäen metyylijodidia ja litiumjodidia sisältävät karbonylointireaktion tuotteet monia jodidiyhdisteitä, mukaanlukien metyylijodidin ja heksyylijodidin. Nämä halogenidit on poistettava karbonylointituotteesta. Haluttu karbonylointituote, kuten etikkahappo, on usein lähtöaineena myöhemmälle reaktiolle, jossa käytetään halogenidille herkkää katalyyttiä. Esimerkiksi noin 75 % valmistetusta etikkahaposta käytetään vinyyliasetaatin ja selluloosa-asetaatin valmistukseen menetelmissä joissa käytetään herkkiä, kalliita katalyyttejä jotka sisältävät sellaisia metalleja kuten kultaa tai palladiumia. Koska halogenidit, erityisesti jodidiyhdisteet,

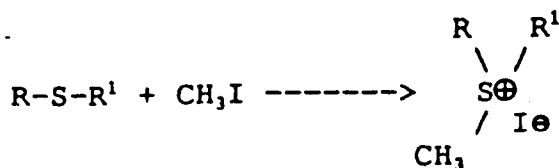
deaktivoivat tai "myrkyttävät" kulta- ja palladiumkatalyyttejä, tarvitaan lähtöaineita jotka ovat olennaisesti halogeenittömiä. Teollisuusstandardi halogeeniepäpuhtauksille etikkahapossa on 10 miljardisosaa (ppb) tai vähemmän. Jalometallikatalyyttien myrkyttymisilmiöt ovat kuitenkin yleensä kumulatiivisia ja irreversiibeileitä, kuten on tilanne myös vinyyliasetaatin valmistuksen jodidikontaminoitumisen tapauksessa. Seurauksena tästä alle 1 ppb:n halogeenipitoisuus on toivottava.

Orgaanisissa nesteissä esiintyviin halogenidiepäpuhtauksiin liittyvät ongelmat ovat johtaneet erilaisten ratkaisujen etsimiseen epäpuhtauksien poistamiseksi. Eräs menetelmä halogenidiepäpuhtauksien poistamiseksi on tislausmenetelmä, jossa käytetään perhappoja kuten kaliumpermanganaattia jodidin sitomiseen ennen tislautusta. Toiset menetelmät käsittelevät nestefaasiuuttoprosessien käyttöä ei-aromaattisilla hiilivedyillä, kuten alkaaneilla ja sykloalkaaneilla.

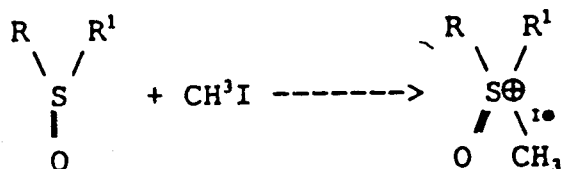
Joukko menetelmiä liittyy karbonylointireaktion tuotteiden käsittelyyn reagensseilla jotka muodostavat jodidisuoloja. Esimerkiksi monien orgaanisten typpi-, fosfori- ja rikkiyhdisteiden tiedetään kvaternärisoituvan, tai muodostavan ionisia suoloja, alkyylihalogenidien, kuten metyylijodidin tai heksyylijodidin, kanssa. Eräs erityinen esimerkki on trialkyylifosfiinien, tai stabiilimpien triaryylifosfiinien, reaktio metyylijodidin kanssa:



Samalla tavoin dialkyyli- tai diaryylisulfidit sekä dialkyyli- tai diaryylisulfoksidit reagoivat yleisesti metyylijodidin kanssa seuraavasti:

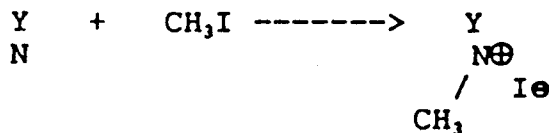


5



10

Heterosykliset ja tertiaariset amiinit reagoivat metyylijodidin kanssa seuraavasti:



15

missä Y esittää heteromolekyylin loppuosaa.

Saatava suola voi olla helpommin erotettavissa liuoksesta kuin itse CH_3I . Puhdistettu karbonylointituote otetaan talteen tislamalla. Nämä yhdisteet eivät kuitenkaan ole osoittaneet sen tasoista halogenidin poistotehokkuutta, jota teollisuus vaatii.

Eräs lähestymistapa kvaternärisoivien yhdisteiden, kuten alkyyli- tai aryylifosfiinien tai heterosyklisten aromaattisten typpiyhdisteiden halogenidien poistokyvyn parantamiseksi on kuvattu US-patentissa 4 664 753, joka sisällytetään tähän viitteenä. Kuvattu jodidin poiston lähestymistapa käsittää homogeenisen järjestelmän, jossa karbonylointireaktion tuotteiden sisältämät jodidiepäpuhtaudet käsitellään alkyyli- tai aryylifosfiinien tai heterosyklisen aromaattisen typpiyhdisteen ja ainakin yhden metalleista kupari, hopea, sinkki, tai kadmium, tai näiden metallien suoloista, kuten kupari(II)asetatin tai hopeaasetatin, yhdistelmällä, jodidin sitomiseksi haihtumatto-

35

maan muotoon. Jodidin poistamiseksi karbonylointituotteista vaaditaan toinen vaihe. Tässä toisessa vaiheessa karbonylointituotteet erotetaan sidotusta jodidista tislamalla karbonylointituotteet. Koska olennaisesti täydellisen jodidin poistumisen saavuttamiseksi tarvitaan stoikiometrinen ylimäärä metallia ja fosfiinia tai aromaattista typpi yhdistettä, vaatii tämä homogeeninen järjestelmä myrkyllisten metallijäämien talteenoton ja hävityksen. Lisäksi tislauksen, joka tarvitaan erottamaan karbonylointituote halogenidisaostumasta on lisävaihe tuotantoprosessissa lisäten sen kesto-aikaa ja kustannuksia.

Toisessa lähestymistavassa ehdotetaan alkyyl- ja aryylifosfiinien tai aromaattisten typpi yhdisteiden sekä metallien tai metallisuolojen yhdistelmän käytön välttämistä. Tämä lähestymistapa ehdottaa karboksyylihapon tai karboksyylihapoanhydridin käsittelyä kantaja-aineettomalla hopeasuola "kaapparilla", esim. hopea-asetaatilla, ilman alkyyl- tai aryylifosfiinien tai heterosyklisen aromaattisten typpi yhdisteiden läsnäoloa. Suuri stoikiometrinen ylimäärä metallisuolaa halogeeniepäpuhtauksiin nähden tarvitaan merkittävän halogenidien poistumisen aikaansaamiseksi. Kuten edellä kuvatuissa käsittely/saostusmenetelmissä, myös tässä vaaditaan erillinen tislausvaihe karbonylointituotteen puhdistamiseksi. Lisäksi kaapparijäämä on otettava talteen. Lisäksi tällä menetelmällä ei saavuteta riittävää halogeenien poistumista vaativiin loppukäyttötarkoituksiin, kuten vinyylasetaatin valmistukseen.

Erityisen tehokas lähestymistapa, jolla vältetään monet tislauksen ja uuttomenetelmiin liittyvät ongelmat, käyttää voimakasta happokationinvaihtohartsia. Eräs tällainen hartsi on styreenin ja divinyylibentseenin sulfo-noitu kopolymeeri, jossa ainakin osa aktiivisista kohdista on vaihdettu hopea- tai elohopeamuotoon hopea- tai elohopeasuolan, kuten hopea-asetaatin tai elohopea-asetaatin vaihtamisen kautta. Tässä menetelmässä hopealla tai eloho-

pealla vaihdettu hartsi voidaan asettaa kolonniin ja halogeenia sisältävä neste juoksuttaa kolonnin läpi. Tällä menetelmällä voidaan saavuttaa parempi kuin 99,99 % jodidihdisteiden poistuminen jodidipitoisesta etikkahaposta, kuten on raportoitu US-patentissa 4 615 806, joka sisällytetään tähän viitteenä.

Vaikka kukin näistä lähestymistavoista tarjoaa erilaisia halogeenien poistotehokkuuden asteita ja kaupallista soveltuvuutta, on silti toivottavaa löytää muita toimivia, tehokkaita ja kaupallisesti toivottavia halogeeniepäpuhtauksien poistomenetelmiä.

Yhteenveto tästä keksinnöstä

Tämä keksintö tuottaa tehokkaan yksivaiheisen heterogeenisen halogenidien poistomenetelmän. Sen sijaan, että käytettäisiin hartseja joilla on voimakas happokationien vaihtofunktionaalisuus, käytetään tässä keksinnössä polymeeristä hartsia jossa on funktionaalisia ryhmiä jotka sekä kykenevät muodostamaan koordinaatiokomplekseja metallisuolojen, kuten hopea- tai elohopea-asetatiin, kanssa että pystyvät kvaternärisoitumaan tai muodostamaan ionisia suoloja alkyylihalogenidien kanssa. Tätä polymeeristä hartsia, joka on koordinoitu metallisuolalla, kontaktoidaan nesteellä, joka sisältää halogenidiepäpuhtauksia. Näitä halogenidipitoisia nesteitä ovat nestemäiset tai höyrymäiset orgaaniset aineet, kuten karbonylointireaktioiden tuotteet. Halogenidiepäpuhtaudet kiinnittyvät saostuneiden metallihalogenidien muodossa polymeeriseen hartsimatriisiin. Koordinoitua polymeeristä hartsia voidaan käyttää kiintopetimenetelmässä jossa syöttövirtaa kuljetetaan jatkuvasti hartsipedin läpi halogenidiepäpuhtauksien poistamiseksi. Seurauksena tästä yksi tämän keksinnön erityinen etu on kyky kiinnittää metallihalogenidi hartsimatriisiin yhdessä vaiheessa. Tämä kyky tekee tarpeettomaksi myöhemmän tislausvaiheen joka tarvittaisiin erottamaan metallihalogenidi ja ylimääräiset reagenssit

5 nesteestä. Lisäksi myrkyllisten jäämien talteenotto ja hävittäminen yksinkertaistuvat. Erityisen tärkeää ja arvokasta on tämän keksinnön käyttäminen jodiarvojen poistamiseksi etikkahaposta, etikkahapponanhydridistä sekä näiden seoksista jotka on valmistettu metanolin karbonyloinnilla alkyylijodidien ja alkalimetallijodidien, eli litiumjodidin, läsnä ollessa.

Edullisten suoritusmuotojen yksityiskohtainen kuvaus

10 Tässä keksinnössä käytetään polymeeristä hartsia joka on koordinoitu metallisuoloilla jotka reagoivat halogeenipitoisten nesteiden halogenidiepäpuhtauksien kanssa saostaen ne. Eräs erityinen tämän menetelmän etu on kyky sitoa halogeeniepäpuhtaus ja sulkea epäpuhtaus hartsimatriisiin poistaen epäpuhtaudet yhdessä vaiheessa, siten välttämällä ylimääräiset tislauksen ja erotusvaiheet sidottujen halogenidiepäpuhtauksien erottamiseksi halogeenipitoisesta nesteestä.

20 Luonteenomaisia polymeerejä, jotka ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön mukaisessa käytännössä, ovat polymeerit joissa on funktionaalisia ryhmiä, jotka pystyvät muodostamaan koordinaatiokomplekseja metallisuolojen, kuten hopea- tai elohopeasuolojen kanssa. Näille funktionaalisille ryhmille on tunnusomaista myös se, että niissä on 25 jakamaton elektronipari joka voi ottaa osaa nukleofiilisiin substituutioreaktioihin alkyylihalogenidien, kuten metyylijodidin, kanssa. Esimerkkejä tällaisista funktionaalisista ryhmistä ovat fosfiinit, sulfidit, sulfoksidit, amiinit, arsiinit, sekä rikkiä tai typpeä sisältävät heterosykliset ryhmät. Erityisiä esimerkkejä polymeereistä 30 joiden uskotaan olevan tehokkaimpia tämän keksinnön mukaisessa käytännössä, ovat sellaiset polymeerit kuten poly-4-vinyylipyridiini (PVP), polyfenyleenisulfidi (PPS) ja polybentsimidatsoli (PBI).

Hartsia valmistetaan upottamalla polymeeriä metallisuolan kanssa sopivaan liuottimeen. "Liuotin" tässä käytettynä tarkoittaa metallisuolaa liuottavaa ainetta. Upotettu polymeeri sekoitetaan metallisuolaliuokseen. Tämän keksinnön suorituksessa käyttökelpoisia metalleja ovat yleisesti siirtymämetallien suolat jotka voivat koordinoitua polymeerisen hartsin funktionaalisen ryhmän kanssa. Lisäksi metallisuolan käyttökelpoisuutta hallitsee muodostuvan metallihalogenidin liukenemattomuus kyseessä olevaan nesteeseen. Yleisiä, mutta ei rajoittavia, esimerkkejä metallisuoloista ovat hopea-, elohopea-, kupari- ja lyijysuolat jotka ovat riittävästi liukenevia liuottimeen jotta koordinaatio hartsin kanssa on mahdollinen. Esimerkkejä erityisen edullisista metallisuoloista ovat sellaiset hopea- ja elohopeasuolat kuten hopea-asetaatti, hopeanitraatti tai elohopea-asetaatti. Metallisuola muodostaa koordinaatiokompleksin pikemminkin kuin ionisen sidoksen hartsin funktionaalisen ryhmän kanssa. Liuotin, joka sisältää koordinoitumattoman suolan, poistetaan hartsista ja hartsia pestään edullisesti puhtaalla nesteellä, josta halogenidiryhmiä on tarkoitus poistaa, ennen sen käyttöä. Sitten metallisuolalla koordinoitua hartsia kontaktoidaan nesteellä, joka sisältää halogenidiepäpuhtauksia.

Hartsia on tyypillisesti pakattu kolonniin, kuten esimerkiksi kaatamalla hartsislurria kolonniin sopivalle korkeudelle asti. Sitten jodidipitoista nestettä syötetään jatkuvatoimisesti kolonnin läpi kontaktoiden hartsia riittävän ajan jotta saadaan aikaan jodidin poistuminen. Vaihtoehtoisesti jodidipitoinen neste saatetaan kosketukseen hartsin kanssa panostoimisesti.

Koordinointi metallisuolan ja polymeerin funktionaalisen ryhmän välillä voidaan suorittaa missä tahansa sopivassa inertissä liuottimessa. Liuotin voi olla myös nestettä, josta jodidia on tarkoitus poistaa tämän keksinnön mukaisella menetelmällä, kuten etikkahappo, H_2O , etik-

kahappo/H₂O-seos, etikkahappoanhydridi tai etikkahap-
 po/etikkahappoanhydridiseos. Liuotin voi olla myös metano-
 li, metyyliasetaatti tai muu metallisuolaa liuottava aine.
 Polymeerisen hartsin on edullista antaa ensin sopeutua
 5 liuottimeen upottamalla polymeeri liuottimeen seoksen tai
 slurryn muodostamiseksi ja imemällä alipainetta polymeeri-
 liuotinseoksen yläpuoliseen tilaan polymeerimatriisiin
 sitoutuneiden kaasujen, kuten ilman, poistumisen helpotta-
 miseksi ja liuottimen helpomman virtauksen hartsimatrii-
 10 siin mahdollistamiseksi. Sen jälkeen kun hartsia on sopeu-
 tettu liuottimessa, lisätään metallisuola tai metallisuo-
 lan liuos sopeutettuun polymeeriseokseen tai -slurryyn.
 Metallisuolaliuos voi olla metallisuolan liuos liuottimes-
 sa jota käytettiin hartsin valmistamisessa tai muu yhteen
 15 sopiva liuotin. Sitten seosta tai slurrya sekoitetaan ja
 lämmitetään tarpeen mukaan jotta metallisuola koordinoituu
 hartsin funktionaalisten ryhmien kanssa. Sitten metallilla
 koordinoitua hartsin ja liuottimen seos jäädytetään, suo-
 datetaan ja pestään lisäämällä liuotinta.

20 Kuten edellä esitettiin, metallikoordinoitua hart-
 sia voidaan kontaktoida halogenidipitoisilla nesteillä
 millä tahansa sopivalla tavalla. Hartsia voidaan käyttää
 kiinteän pedin järjestelmässä ja halogenidipitoinen neste
 syöttää läpi hartsipedistä halogenidiepäpuhtauksien pois-
 25 tamiseksi. Vaihtoehtoisesti halogenidipitoisia höyryjä
 voidaan syöttää läpi hartsia sisältävästä kolonnista. Eri-
 tyisiä työstöparametreja ei ole tarkoitus esittää. Esimer-
 kiksi huoneenlämpötila on sopiva toimintalämpötila, vaikka
 kohotetut lämpötilat saattavat mahdollistaa lyhyemmän vii-
 30 pymääjan hartsipedissä. Lämpötilan ylärajan määrittelee
 polymeerin terminen stabiilisuus. Koska toiminta kohote-
 tuissa lämpötiloissa on toivottavaa monissa karbonylointi-
 prosesseissa, on tässä keksinnössä käyttökelpoisten poly-
 meerien terminen stabiilisuus edullinen. Esimerkiksi etik-
 35 kahappojäämät ja tisleet on yleensä jäädytettävä ennen

kun etikkahappo syötetään läpi kiinteästä pedistä hopealla vaihdettua sulfonoitua styreeni/divinyylibentseenikopolymeriä, hartsin desulfonoitumisen välttämiseksi. Tässä keksinnössä käyttökelpoisilla polymeereillä, kuten poly-4-vinyylipyridiinillä on korkeampi terminen stabiilisuus joka mahdollistaa syötön syöttämisen kiinteän pedin läpi ilman jäähtytystä. Esimerkiksi Reillex™ 425:llä on lämpötilan ylärajana noin 260 °C. Lisäksi tämä keksintö mahdollistaa potentiaalisesti suuremman hopeamäärän hartsissa, mikä johtaa lisääntyneeseen pedin ikään tai jodidin poistokapasiteettiin. Samalla tavoin, järjestelmän paine ei tule olemaan merkittävä tekijä tämän keksinnön soveltamisessa. Metallihalogenidien "saostuma" joka muodostuu kontaktoidessa metallikoordinoitua hartsia halogenidipitoisella prosessivirralla, jää selvästi hartsin matriisiin.

Seuraavat esimerkit kuvaavat tämän keksinnön muokaista käytäntöä lisää. Esimerkit osoittavat, että saatavassa karbonylointituotteessa halogenidiepäpuhtaudet ovat hyväksyttävällä tasolla. Tislausvaihetta ei tarvita.

Esimerkit

Esimerkki 1 : Hartsin valmistus

Poly-4-vinyylipyridiiniä (Reillex™ 425, valmistaja Reilly Industries, Inc., Indianapolis, Indiana) koordinoitiin hopeanitraatilla käyttäen vettä liuottimena. Poly-4-vinyylipyridiinihartsia sopeutettiin liuottimeen upottamalla noin 200 kuutiosenttimetriä polymeeriä noin 300 cm³:iin vettä ja imemällä polymeeri/vesiseoksen yläpuoliseen tilaan alipainetta helpottamaan polymeerimatriisiin jääneen ilman poistumista ja mahdollistamaan veden helpomman virtauksen hartsin huokosiin. Kun hartsia oli sopeutettu vedessä, lisättiin polymeeri-liuotinseokseen hopeanitraatin vesiliuosta. Seosta sekoitettiin käyttäen magneettisekoittajaa ja lämmitettiin lämpölevyllä samalla sekoittaen antaen hopeanitraatin koordinoitua hartsin funktionaalisten ryhmien kanssa. Hartsin, liuottimen ja

hopeanitraatin seosta pidettiin noin 80 °C:ssa sekoittaen kahden tunnin ajan. Sitten hartsislurry jäähdytettiin, suodatettiin ja pestiin vedellä, jolloin saatiin hopea-koordinoitu muoto polymeeristä vedessä.

5 Muuta polymeerejä käsiteltiin samalla tavoin seuraavasti:

	Polymeeri	Metallisuola	Liuotin
	Reillex™ 425	hopea-asetaat	etikkahappo
10	Polyfenyleeni-sulfidi (PPS)	hopea-asetaat	etikkahappo
	Polybentsimidatsoli (PBI)	hopea-asetaat/ hopeanitraatti	etikkahappo/ vesi

15 **Esimerkki 2: Vertailtavat polymeerivalmisteet**

Näytteitä Reillex™ 425:stä, PPS:sta ja PBI:stä sopeutettiin etikkahappoon yleisesti kuten esimerkissä 1 kuvattiin upottamalla polymeerit etikkahappoon ja imemällä polymeeri-liuotinseoksen yläpuoliseen tilaan alipainetta sitoutuneen ilman poistamiseksi ja liuottimen virtauksen polymeerimatriisiin helpottamiseksi. Metallisuoloja ei lisätty.

Esimerkki 3: Hartsien kokeilu panoksittain

20 cm³ kutakin esimerkissä 1 valmistettua hartsia
25 sekoitettiin 80 cm³:iin etikkahappoa 120 ml:n pulloissa. Etikkahappoon oli lisätty heksyylijodidia siten, että kokonaisjodidimääräksi saatiin 504 miljoonasosaa (ppm). Suljetut pullot sijoitettiin tärysekoittajaan ja niitä sekoitettiin kaksi tuntia huoneenlämpötilassa.

30 20 cm³ kutakin vertailupolymeerinäytettä sekoitettiin 80 cm³:iin etikkahappoa, joka sisälsi heksyylijodidia siten, että jodidin kokonaispitoisuus oli 504 ppm. Vertailunäytteitä sekoitettiin tärysekoittajassa kaksi tuntia huoneenlämpötilassa.

35 Valmistettiin myös näyte Ag⁺:aa Ag-asetaatina sekoittamalla 10 grammaa Ag-asetaatia 80 cm³:iin etikkahappoa joka sisälsi heksyylijodidia siten, että kokonaisjodi-

dipitoisuus oli 504 ppm. Lisäksi valmistettiin näyte hopealla vaihdettua sulfonoitua styreeni/divinyylibentseeni-kopolymeeriä (AmberlystTM 15), jota on yleisesti kuvattu US-patentissa 4 615 806, upottamalla hopealla vaihdettu hartsi etikkahappoon joka sisälsi heksyylijodidia siten, että kokonaisjodidipitoisuus oli 504 ppm. Hopeasuolanäytettä ja hopealla vaihdettua hartsinäytettä sekoitettiin tärysekoittajassa kahden tunnin ajan huoneenlämpötilassa. Sekoituksen jälkeen kunkin näytteen annettiin asettua ja käsitelty etikkahappo dekantoituihin astioista. Heksyylijodidin poistokokeiden tulokset on esitetty taulukossa I.

Taulukko I

	Koemateriaali	Heksyylijodidisyöttö (ppb)	Tuotteen heksyylijodidi (ppb)	Poistunut heksyylijodidi (%)
15	Ag+ AgAc:na	504,000	439,000	13 %
20	Reillex TM 425	504,000	291,000	42 %
	PPS	504,000	516,000*	0 %
	PBI	504,000	360,000	29 %
25	Reillex TM 425/ AgNO ₃ (H ₂ O valm.)	504,000	<1	100 %
30	Reillex TM 425/ AgAc (etikkahappo- valm.)	504,000	<1	100 %
35	PPS/AgAc (etikkahappo- valm.)	504,000	<1	100 %
40	PBI/AgAc/ AgNO ₃ (etikkahappo/ vesivalm.)	504,000	<1	100 %
45	Hopeavaihdettu hartsi	504,000	<1	100 %

* Tulos johtuu analyysin vaihtelusta.

Käsiteltyjen näytteiden analysointi suoritettiin kaasukromatografialla käyttäen elektroninsieppausdetektoria. Havaitsemisraja heksyylijodidille oli noin 1 ppb. Näytteet, joiden heksyylijodidipitoisuudet olivat korkeat (>50 ppb) laimennettiin jodidittomalla etikkahapolla ennen analyysiä niin, että heksyylijodidin pitoisuus saatiin alle 50 ppb:n, analyysin lineaarisuuden säilyttämiseksi. Sitten tulokset kerrottiin sopivalla laimennuskertoimella.

Jotta edelleen varmistuttaisiin hopeakäsiteltyjen hartsien ja hopeavaihdetun hartsin jodidin poistotehokkuudesta, näytteistä analysoitiin vielä kokonaisjodidinpoisto. Kokonaisjodidinpoistokokeen tulokset on esitetty alla taulukossa II.

Taulukko II

Koemateriaali	Tuotteen kokonaisjodidi*	Poistunut kokonaisjodidi (%)
Reillex™425/ AgNO ₃ (H ₂ O valm.)	959	>99,8%
Reillex™425/ AgAc (etikkahappo- valm.)	<1	>99,9%
PPS/AgAc (etikkahappo- valm.)	49	>99,9%
PBI/AgAc/ AgNO ₃ (etikkahappo/ vesivalm.)	64	>99,9%
Hopeavaihdettu hartsi	<1	>99,9%

* Kokonaisjodidi I:na. Heksyylijodidi ja kokonaisjodidi mitattiin molemmat jodidin mukaan analysoimalla jodidin atomimassaa.

Kuten on esitetty, tulokset osoittavat, että hopea yksinään tai metallisuolalla koordinoimaton Reillex™ 425, PBI tai PPS ovat suhteellisen tehottomia alkyyljodidin

poistossa. Metallisuolalla koordinoitua hartseja olivat äärimmäisen tehokkaita alkyylijodidin poistamisessa etikkahaposta.

Esimerkki 4: Panoskoe trifenyylifosfiinilla polystyreenikantajalla

2 %:lla divinyylibentseeniä silloitetulle polystyreenille adsorboitua trifenyylifosfiinireagenssia koordinoitiin hopeanitraatti/hopea-asetaatilla H_2O/HAc -seoksessa, mitä seurasi esimerkissä 1 kuvattu menettely. Trifenyylifosfiini/polystyreenipolymeeri oli saatu Aldrich Chemical Co:lta, Milwaukee, Wisconsin, USA. Suoritettiin panoskoe mitä seurasi esimerkissä 3 esitetty menettely käyttäen polystyreenille adsorboitua trifenyylifosfiinia. Saatu nestefaasi oli sameaa suspendoituneesta, sitoutumattomasta AgI:sta. Näinollen kvaternärisoituvan reaktiivisen reagenssin on oltava kemiallisesti sitoutuneena polymeerirunkoon jotta saadaan aikaan tehokas yksivaiheinen jodidin poisto.

Esimerkki 6: Jatkuva ajo kiinteässä pedissä

Valmistettiin hopeasuolalla koordinoitu hartsi lisäämällä 350 g vettä 245 g:aan Reillex™ 425-polyvinyylipyridiinihartseja ja pitämällä seosta alipaineessa kaasujen poistamiseksi hartseista. Kun seosta oli kasteltu alipaineessa 20 minuutin ajan, lisättiin seuraavat komponentit:

- (a) 50 grammaa jääetikkahappoa
- (b) 5,0 grammaa hopea-asetattia
- (c) 100,3 grammaa hopeanitraattia
- (d) 46,7 grammaa konsentroitua typpihappoa

Saatua slurria sekoitettiin keittolevyllä 2 tunnin ajan noin 80 °C:ssa.

Jäähdytyksen jälkeen hartsi suodatettiin eroon nesteestä ja pestiin kylmällä vedellä (20 °C), mitä seurasi pesu etikkahapolla. Pesty hartsi lietetttiin etikkahappoon ja seosta pidettiin alipaineessa 20 minuutin ajan. Osa tästä hartsislurrista pantiin 1,9 cm:n ID-lasikolonnein

jolloin saatiin 100 cm³:n kiinteä hartsipeti. Ylimäärän etikkahappoa annettiin valua kunnes hartsipetiä peitti 2,5 cm kerros etikkappoa kolonnissa. Kolonnin läpi syötettiin (alaspäin) 500 cm³ huoneenlämpötilassa olevaa etikkahappoa joka sisälsi heksyylijodidia kokonaisjodidimääränä 504 ppm syöttönopeudella 10 cm³/min (6 pedin tilavuutta tunnissa). Kun hartsikolonnin läpi oli syötetty 5 pedin tilavuutta, otettiin käsitellystä virrasta näyte josta analysoitiin jodidipitoisuus. Kolonnin läpi syötettiin vielä 100 cm³ huoneenlämpötilassa olevaa heksyylijodidipitoista syöttöainetta virtausnopeudella 1 cm³/min (viipymäaika 100 min; 0,6 pedin tilavuutta tunnissa), ja otettiin näyte käsitellystä virrasta. Molemmista näytteistä analysoitiin kokonaisjodidipitoisuus, ja tulokset on esitetty taulukossa III.

Taulukko III

	Viipymäaika (min)	Tuotteen kokonaisjodidi (ppm)	Poistunut kokonaisjodidi (%)
20	10	124	n. 75
	100	8	>98

25

Kuten esitettiin, monet tässä keksinnössä käyttökelpoiset polymeerit ovat stabiileja kohotetuissa lämpötiloissa. Tämän mukaisesti voidaan suuren termisen stabiiliisuuden tuomaa etua käyttää lyhentämään viipymäaikaa syöttämällä syöttö läpi hartsipedistä kohotetussa lämpötilassa.

30

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä halogenidien poistamiseksi halogenidipitoisista nesteistä nestemäisessä tai höyrymäisessä muodossa, t u n n e t t u siitä, että se käsittää (a) halogenidipitoisen nesteen tai höyryn kontaktoimisen polymeerisellä hartsilla, jossa on funktionaalisia ryhmiä, jotka muodostavat koordinaatiokomplekseja yhden tai useamman metallisuolan kanssa, jotka pystyvät reagoimaan halogenidien kanssa muodostaen metallihalogenidisaostumia halogenidipitoisessa nesteessä tai höyryssä, sekä (b) säilyttämällä kontakti nesteen tai höyryn ja koordinoitun hartsin välillä ajan, joka on riittävä metallihalogenidisaostumien muodostumiseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainituilla polymeerisillä hartseilla on funktionaalisia ryhmiä, jotka on valittu ryhmästä johon kuuluvat fosfiinit, sulfidit, sulfoksidit, amiinit, arsiinit, sekä rikki- tai typpipitoiset heterosykliset ryhmät.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu polymeerinen hartsi on valittu ryhmästä, johon kuuluvat poly-4-vinyylipyridiini, polyfenyleenisulfidi ja polybentsimidatsoli.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitut metallisuolat ovat suoloja metalleista jotka on valittu ryhmästä johon kuuluvat hopea, elohopea, kupari ja lyijy.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallisuola on valittu ryhmästä, johon kuuluvat hopea-asetatti, hopeanitraatti ja elohopea-asetatti.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu halogenidipitoinen

neste koostuu halogenidipitoisesta etikkahapon, etikkahap-
poanhydridin tai niiden seoksen liuoksesta.

5 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että mainittu halogenidi on jodi-
diyhdiste.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että mainittua koordinoitua hart-
sia kontaktoidaan mainitulla nesteellä tai höyryllä syöt-
tämällä mainittu neste tai höyry läpi mainitun koordinoi-
10 dun hartsin pedistä.

9. Menetelmä halogenidien poistamiseksi halogenidi-
pitoisista nesteistä nestemäisessä tai höyrymäisessä muo-
dossa, t u n n e t t u siitä, että se käsittää (a) halo-
genidipitoisen nesteen tai höyryn kontaktoimisen polyme-
15 risellä hartsilla, jossa on funktionaalisia ryhmiä, jotka
on valittu ryhmästä, johon kuuluvat fosfiinit, sulfidit,
sulfoksidit, amiinit, arsiinit sekä rikkiä tai typpeä si-
sältävät heterosykliset ryhmät, mainittujen funktionaalis-
ten ryhmien ollessa koordinaatiokompleksien muodossa yhden
20 tai useamman hopea-, elohopea-, kupari- tai lyijysuolan
kanssa, ja (b) säilyttämällä kontakti nesteen tai höyryn
ja koordinoitun hartsin välillä ajan, joka on riittävä
metallihalogenidisaostumien muodostumiseen.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä,
25 t u n n e t t u siitä, että mainittu polymeerinen hartsi
on valittu ryhmästä, johon kuuluvat poly-4-vinyylipyridii-
ni, polyfenyleenisulfidi ja polybentsimidatsoli.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että metallisuola on valittu ryh-
30 mästä, johon kuuluvat hopea-asetaatti, hopeanitraatti ja
elohopea-asetaatti.

12. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että mainittu halogenidipitoinen
neste koostuu halogenidipitoisesta etikkahapon, etikkahap-
35 poanhydridin tai niiden seoksen liuoksesta.

13. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu halogenidi on jodidihdiste.

5 14. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittua koordinoitua hartsia kontaktoidaan mainitulla nesteellä tai höyryllä syöttämällä mainittu neste tai höyry läpi mainitun koordinoitun hartsin pedistä.

10 15. Menetelmä jodidien poistamiseksi jodidipitoisista etikkahapon, etikkahappoanhydridin tai näiden seoksen liuoksesta, t u n n e t t u siitä, että se käsittää (a) jodidipitoisen etikkaliuoksen kontaktoimisen polymeerisellä hartsilla, jossa on funktionaalisia ryhmiä jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat fosfiinit, sulfidit, 15 sulfoksidit, amiinit, arsiinit sekä rikkiä tai typpeä sisältävät heterosykliset ryhmät, mainittujen funktionaalisten ryhmien ollessa koordinaatiokompleksien muodossa yhden tai useamman hopea-, elohopea-, kupari- tai lyijysuolan kanssa, ja (b) säilyttämällä kontakti liuoksen ja koordinoitun hartsin välillä ajan, joka on riittävä metallijodidisaostumien muodostumiseen.

20

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu polymeerinen hartsi on valittu ryhmästä, johon kuuluvat poly-4-vinyylipyridiini, polyfenyleenisulfidi ja polybentsimidatsoli.

25

17. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallisuola on valittu ryhmästä, johon kuuluvat hopea-asetaatti, hopeanitraatti ja elohopea-asetaatti.

30 18. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittua koordinoitua hartsia kontaktoidaan mainitulla liuoksella syöttämällä mainittu liuos läpi mainitun koordinoitun hartsin pedistä.