(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 920033 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 920033

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07C 51/42
C07C 53/08

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **03.01.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.01.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **06.07.1992**

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

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

05.01.1991 GB 9100216

(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 • **Cook, John,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 • **Hazel, Ruth Anne,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
3 • **Wilson, Peter John,** 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 karboksyylihappojen puhdistamiseksi
Förfarande för rening av karboxylsyror

43

Menetelmä karboksyylihappojen puhdistamiseksi

Keksintö koskee karboksyylihappojen puhdistusta ja erityisesti menetelmää jodidin ja hapettuvien epäpuhtauksien poistamiseksi karboksyylihapoista, edullisesti etikkahaposta.

Metanolin nestefaasikarbonylaatio on hyvin tunnettu teollisesti toimiva menetelmä ja kaupallisesti se on laajalti käytetty. Karbonylointimenetelmää, jota tavallisesti katalysoivat rodium ja metyylijodidi, on kuvattu yksityiskohtaisesti esimerkiksi GB-patentissa 1 233 121. EP-patenttihakemus 87 870 esittää tästä menetelmästä muunnoksen, jossa etikkahappoa tuotetaan etikkahappoanhydridin kanssa metanolin, metyyliasetaatin ja veden seoksista vedettömissä olosuhteissa.

Julkaisuissa GB 123 121 ja EP-A-87 870 esitetyn kaltaisilla menetelmillä valmistetulla etikkahapolla on ongelmana on se, että tavanomaisella tislauspuhdistuksen jälkeen se sisältää yhä hapettuvia epäpuhtauksia ja suhteellisen suuria määriä (tyypillisesti 100 ppb - 2 ppm) jodidiepäpuhtauksia. Tietyissä sovellutuksissa, esim. etikkahapon myöhemmässä konvertoinnissa vinyyliasetaatiksi, nämä epäpuhtaudet ovat vahingollisia ja niiden poisto on tarpeen.

GB-patentti 1 201 260 koskee muurahaishapon puhdistusta vetyperoksidilla värjäävien epäpuhtauksien poistamiseksi. SU-patentti 1 437 363 koskee selluloosa-asetaattien ja etikkahappoanhydridin valmistuksessa regeneroidun etikkahapon puhdistusta vetyperoksidikäsittelyllä polyfosforihapon tai sen suolan läsnä ollessa. JP-patenttihakemus H2 134 342 koskee värjäytymien poistoa etikkahaposta vetyperoksidilla tai perkarboksyylihapolla. Mikään näistä julkaisuista ei kohdistu ongelmaan jodidiepäpuhtauksien poistamiseksi karboksyylihapoista.

EP-patenttihakemusjulkaisu 0 013 551 koskee menetelmää jodin poistamiseksi orgaanisista yhdisteistä, missä happi tai vetyperoksidi ja reaktioseos tuodaan kosketuksiin adsorptioaineen, esimerkiksi aktiivihiilen kanssa. Käsittelyssä käytetyt yhdisteet ovat erityisesti tuotteita olefiinien hapettavasta asylaatiosta. EP-patenttijulkaisu 0 013 551 ei esitä karbonylaatiossa syntyneiden karboksyylihappojen puhdistusta jodidin ja hapettuvien epäpuhtauksien poistamiseksi. EP-patenttijulkaisu 0 013 551 ei esitä puhdistettujen karboksyylihappojen puhdistusta vetyperoksidilla käsitellystä haposta tislaamalla tai haihduttamalla.

GB-patentti 1 293 774 esittää puhdistusmenetelmän karboksyylihapoille, jotka ovat kontaminoituneita pienillä määrillä halidia, käsittelemällä ne epäorgaanisella hapettavalla aineella ja tislaamalla käsitelty happo. GB-julkaisun 1 293 774 mukaan hapettava aine sisältää alkalimetallia ja/tai kromia tai ryhmien VIIB metallia Demingin jaksollisesta järjestelmästä. Edulliset käsittelyaineet sisältävät natriumia tai kaliumia ja mangaania tai kromia; kalium- ja natriumpermanganaatin ollessa erityisen edullisia.

EP-patentti 0 217 191B esittää menetelmän jodin ja sen yhdisteiden erottamiseksi karbonylaatiotuotteista, jotka on saatu dimetyylieetterin, metyyliasetaatin tai metanolin karbonylaatiossa. EP-patentin 0 217 191B mukaisessa menetelmässä karbonylaatiotuotteet käsitellään 20 - 200 °C:en lämpötilassa peretikkahapolla, diasetyyliperoksidilla tai reaktio-olosuhteissa niitä muodostavilla yhdisteillä ja tuote erotetaan sitten tislaamalla. Tämän sanotaan vähentävän jodipitoisuuden alle 20 ppb:hen karbonylaatiotuotteessa.

Menetelmät eivät ole täysin tyydyttäviä. Ratkaistavana ongelmana on sen vuoksi menetelmä jodidin ja hapet-

tuvien epäpuhtauksien poistamiseksi karboksyylihapoista, jotka on valmistettu karbonylaatiolla.

Keksinnön kohteena on siten menetelmä epäpuhtaiden karboksyylihappojen puhdistamiseksi, jotka hapot on valmistettu karbonylaatiolla sopivasta reagenssista karbonylaatiokatalyytin ja jodidipromootterin läsnä ollessa ja jotka sisältävät jodidia ja hapettuvia epäpuhtauksia, jossa menetelmässä on vaiheet:

(a) epäpuhdas karboksyylihappo saatetaan kosketuksiin vetyperoksidin kanssa, ja

(b) puhdistettu karboksyylihappo otetaan talteen vaiheesta (a) saadusta tuotteesta tislaamalla tai haihduttamalla.

Keksinnön mukainen menetelmä on sopiva jodidin ja hapettuvien epäpuhtauksien poistamiseksi karboksyylihapoista, joissa on korkeintaan 6 hiiliatomia, edullisesti etikkahaposta, propionihaposta ja/tai voihaposta, edullisemmin eikkahaposta.

Menetelmät karboksyylihappojen valmistamiseksi karbonylaatiolla tunnetaan alalla. Happo valmistetaan sopivasti karbonyloimalla karboksyylihapon alkyyliesteriä, -alkanolia, -alkyylihalidia ja/tai -dialkyylieetteriä ryhmän VIII metallikarbonylaatiokatalyytin, esimerkiksi rodiumin tai iridiumin, ja jodidipromootterin läsnä ollessa. Etikkahappo voidaan valmistaa karbonyloimalla metanolia, metyyliasetaattia, metyylihalidia ja/tai dimetyylieetteriä. Sopivia menetelmiä etikkahapon valmistamiseksi on esitetty julkaisuissa GB- 1 233 121 ja EP-A-87 870, joiden sisällöt mainittakoon viitteiksi. Karboksyylihappo erotetaan sopivasti karbonylaatiokatalyytistä ja jodidipromootterista tislauksella ja/tai haihdutuksella ennen puhdistusta keksinnön mukaisella menetelmällä. Myös tislausta jodidikiintoaineen ja/tai hapettuvien epäpuhtauksien poistamiseksi ennen vetyperoksidikontaktia voidaan käyttää epäpuhtauskonsentraatiosta riippuen.

Jodidiepäpuhtauksia ovat jodidipitoiset yhdisteet, esimerkiksi metyylijodidi, butyylijodidi, heksyylijodidi ja epäorgaaniset jodidit, jolloin jodia on hapossa yhteensä tyypillisesti 100 ppb - 2 ppm.

Hapettuvien epäpuhtauksien täsmällistä luonnetta ei tunneta, mutta niiden läsnäolo aiheuttaa karboksyylihapolle 2 tuntia pienemmän permanganaattiajan ja se ei läpäise tässä määriteltyä permanganaattitestiä.

Keksinnön mukainen menetelmä pelkistää jodiepäpuhtauksia noin 500 ppb:stä alle 50 ppb:hen ja hapettuvia epäpuhtauksia riittävästi, jotta karboksyylihappo läpäisee permanganaattitestin.

Vetyperoksidia käytetään vesiliuoksena, edullisesti 50 - 60 % p/t.

Käytetyn vetyperoksidin määrä riippuu jodidin ja hapettuvien epäpuhtauksien määrästä karboksyylihapossa, mutta yleensä se on alueella 10 - 10 000 ppm epäpuhtaan karboksyylihapon painosta, edullisesti 100 - 5 000 ppm.

Epäpuhdas karboksyylihappo saatetaan edullisesti kosketuksiin vetyperoksidin kanssa vahvan hapon läsnä ollessa. Sopivia vahvoja happoja keksinnössä käytettäväksi ovat rikkihappo, metaanisulfonihappo, para-tolueenisulfonihappo, trifluorietikkahappo, fosforihappo ja vahvasti happamat ioninvaihtohartsit, esimerkiksi Amberlyst 15. Edullinen vahva happo on rikkihappo.

Vahva happo voidaan käyttää laimentamattomana, mutta edullisesti sitä käytetään liuoksena karboksyylihaposssa. Vaiheessa (a) käytetyn rikkihapon määrä on alueella 10 - 1 000 ppm.

Lämpötilan, jossa vaihe (a) suoritetaan, tulisi olla riittävän korkea estämään toisaalta karboksyylihapon jäätymistä ja toisaalta sen kiehumista. Lämpötila riippuu lukuisista tekijöistä. Erityisesti mitä korkeampi lämpötila on sitä nopeampi on reaktio vetyperoksidin ja epäpuhtauksien välillä, mutta sitä nopeammin peroksidi myös ha-

joaa. Tyypillisesti lämpötila on etikkahapolle 20 - 118 °C, joskin korkeampiakin lämpötiloja voidaan käyttää suoritettaessa menetelmää ilmanpainetta suuremmassa paineessa.

Menetelmän vaihe (a) voidaan suorittaa ilmanpainetta pienemmässä paineessa, ilmanapaineessa tai ilman painetta suuremmassa paineessa, edullisesti ilmanpaineessa.

Epäpuhtaan karboksyylihapon kontaktiaika vetyperoksidin kanssa riippuu sellaisista tekijöistä kuten epäpuhtauksien ja reagenssien pitoisuudet ja lämpötila, mutta yleensä se on 1 minuutista 24 tuntiin, edullisesti 10 minuutista 5 tuntiin.

Vaiheessa (b) puhdistettu karboksyylihappo otetaan talteen tislaamalla tai haihduttamalla, edullisesti nestesivuvirtana monivaiheisesta fraktiotislauskolonnista, jossa ylä- ja pohjavirtaukset ovat pienet. Tislauskolonnin pohjavirtaukselle voidaan käyttää jäännöskonsentraattoria jäännöksen tilavuuden pienentämiseksi ja palauttaa happo tislauskolonniin.

On mahdollista suorittaa vaiheet (a) ja (b) yhdessä lisäämällä vetyperoksidi ja mahdollinen vahva happo tislauskolonniin. Edullista on suorittaa vaiheet erikseen peräkkäin mieluummin kuin samanaikaisesti.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa panos- tai jatkuvana menetelmänä. Panosmenetelmällä saadaan tavallisesti parempilaatuinen tuotehappo, mutta teollisuusmittakaavassa jatkuva menetelmä on yleensä edullinen.

Käytettäessä rikkihappoa vahvana happona vaiheessa (a) voi erotettu karboksyylihappo vaiheessa (b) sisältää rikkiepäpuhtauksia. Puhdistetun karboksyylihapon kontaminaatiota näillä rikkiepäpuhtauksilla voidaan vähentää sopivan metallisuolan käytöllä tislaus/haihdutusvaiheessa (b). Sopivia metallisuoloja ovat karboksylaattisuolat, esimerkiksi asetaattisuolat ja/tai nitraattisuolat, esi-

merkiksi kalium-, hopea- ja/tai kalsiumkarboksylaatti, esim. asetaatti ja/tai nitraatti. Sopivia suoloja ovat myös kalium- ja/tai magnesiumhydroksidi ja/tai kupari(I)-oksidi. Karboksylaattisuolat voidaan lisätä vaiheeseen (b) sellaisenaan tai ne voidaan muodostaa in situ hydroksideja lisäämällä. Edullisia suoloja ovat kaliumkarboksylaatti, erityisesti -asetaatti sekä hopeanitraatti. Voidaan käyttää useampaa kuin yhtä suolaa. Sopivia metallisuoloja on mukana noin 1 - 10 % p/p, edullisesti noin 1 - 7 % p/p vaiheen (b) tislauskolonnin kattilassa/esikuumentimessa.

Puhdistetun karboksyylihapon kontaminaatiota peroksidiylimäärällä voidaan vähentää käyttämällä sopivia metallisuoloja tislaus/haihdutusvaiheessa (b). Sopivia metalleja ovat karboksyylihapposuolat, esimerkiksi kalium-hopea- ja/tai kalsiumkarboksylaattisuolat. Sopivia metallisuoloja ovat myös sellaiset suolat kuin kalium- ja/ tai magnesiumhydroksidi ja/tai kupari(I)oksidi. Karboksylaattisuolat voidaan lisätä vaiheeseen (b) sellaisenaan tai ne voidaan muodostaa in situ hydroksyylisuoloja lisäämällä. Edullinen metallisuola on kaliumkarboksylaatti, varsinkin kaliumasetaatti. Voidaan käyttää useampaa kuin yhtä suolaa. Sopivaa metallisuolaa on mukana noin 1 - 15 % p/p, edullisesti noin 1 - 10 % p/p vaiheen (b) tislauskolonnin/haihduttimen kattilassa/esikuumentimessa. Peroksidin tislautumisen vähentämiseen käytettyjä metallisuoloja voidaan käyttää alentamaan myös rikin tislautumista, josa rikkihappoa käytettiin vaiheessa (a).

Keksintöä havainnollistetaan nyt seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkeissä jodidiepäpuhtaudet mitattiin neutroniaktivaatioanalyysillä. Permanganaattiajat mitattiin huoneen lämpötilassa lisäämällä 0,1 ml 0,02 M kaliumpermanganaattia 2 ml:an näytettä ja 10 ml:an tislattua vettä; permanganaattiaika oli se aika, joka tarvittiin permanganaatin vaaleanpunaisen värin häviämiseen. 2 tuntia suurem-

pien permanganaattiaikojen katsottiin läpäiseen testin. Vesipitoisuudet määritettiin automaattisella Karl Fischer -titrauksella. Rikkipitoisuudet määritettiin röntgensädediffraktiolla (XFR) havaintorajan ollessa 2 ppm. Rikkipitoisuus hyvin alhaisen (ppb) jodidiepäpuhtauspitoisuuden omaavista näytteistä analysoitiin mikrokalorimetrilla 0,2 ppm saakka.

Jatkuvan käsittelyn kokeet

Karbonylaatiolla valmistetun epäpuhtaan etikkahapon jatkuvaa käsittelyä tutkittiin käyttäen kuumennettua, sekoitettua käsittelyastiaa, josta nestetuote vietiin esikuumentimeen, jossa oli 12 todellista tislauskolonnipohjaa. Puhdistettu happonestetuote otettiin ulos tislauskolonnin 4. pohjasta kolonnin pohjasta lukien. Tislauskolonnissa oli pumpattava ylivuotorefluksointi ja pienet ylä ja pohjapoistovirrat.

03·01·92 920033

Taulukko 1

Etikkahapon puhdistus keksinnön mukaisesti

Koe nro	Vertailu	Epäpuhdas etikkahappo		Käsittely			Etikkahappotuote		
		Permanganaattiaika (min)	Jodidiepäpuhtaudet	Reagenssit	Lämpöt. °C	Aika h	Permanganaattiaika	Jodidiepäpuhtaudet	Rikki (ppm)
1	AC4/15	20	n. 2ppm	1000ppm H_2O_2	115	1	2-3 h	137	-
2	AC4/13	20	n. 2ppm	500ppm H_2O_2	115	1	1h 50 min	228	-
3	AC4/12	20	n. 2ppm	250ppm H_2O_2	115	1	1 h	309	-
4	AC4/11	20	n. 2ppm	100ppm H_2O_2	115	1	0.5-1 h	258	-
5	AC4/16B	20	n. 2ppm	500ppm H_2O_2	75	1	0.5-1 h	265	-
6	AC4/17	20	n. 2ppm	500ppm H_2O_2/250ppm H_2SO_4	115	1	>24 h	94	-
7	AC4/27	70	695ppb	250ppm H_2O_2/50ppm H_2SO_4	115	1	>6 h	45	<2
8	AC4/34	10	124ppb	500ppm H_2O_2/50ppm H_2SO_4	115	1	17 h	27	-

Käsittelytulokset rikkihapolla ja ilman on esitetty taulukossa 1. Taulukosta 1 voidaan nähdä, että pelkkä 100 ppm vetyperoksidikäsittely 115 °C:ssa tuottaa happoa, joka läpäisee permanganaattitestin. Taulukko 1 osoittaa myös edut, jotka saadaan vahvan hapon, esimerkiksi rikkihapon, käytöstä. Taulukosta 1 nähdään siis, että epäpuhtaan etikkahapon käsittely 500 ppm:llä vetyperoksidia alentaa jodidiepäpuhtauksien tasoa noin 2 ppm:stä 230 ppb:hen. Jos 500 ppm vetyperoksidikäsittelyyn lisätään 250 ppm rikkihappoa, alenee jodidiepäpuhtaustaso vielä 94 ppb:hen, mikä on verrattavissa 1 000 ppm:llä pelkkää vetyperoksidia saatavaan tasoon. Myös permanganaattiaika paranee rikkihappolisäyksellä. Käsittelijään syötetyn rikkihapon ja jäännöskonsentraattorin, joka ottaa jäännöksen tislauskolonnin pohjavirrasta ja palauttaa hapon tislauskolonniin, toiminnan pidentäminen lisää rikkiepäpuhtauksia puhdistetussa hapossa.

Sen osoittamiseksi, että epäpuhtaan etikkahapon käsittely vetyperoksidilla ja rikkihapolla eroaa peretikkahappokäsittelystä, suoritettiin vertailukokeet A-D käyttäen peretikkahappopitoisuuksia vetyperoksidi/rikkihapon tilalla ja tulokset on esitetty taulukossa 2. Epäpuhtaan, 224 ppb jodidiepäpuhtauksia sisältävän etikkahapon suhteen kokeen AC4/34 taulukossa 1 ja vertailukokeen AC4/43 taulukossa 2 vertailu osoittaa, että vaikka 500 ppm vetyperoksidin aktiivinen happipitoisuus on verrattavissa 1 120 ppm:ään peretikkahappoa, parantaa 50 ppm rikkihappopitoisuus käsitellyn hapon permanganaattiaikaa merkittävästi 17 tuntiin verrattuna 2 tuntiin hapolla, joka oli käsitelty 1 140 ppm peretikkahappoa.

03-01-92 9200:3

Taulukko 2

Vertailukoe

Vertailukoe nro	Vertailu	Epäpuhdas etikkahappo		Käsittely			Etikkahappotuote	
		Permanganaatti-aika (min)	Jodidi-epäpuhtaudet	Reagenssit	Lämpöt. °C	Aika h	Permanganaatti-aika (min)	Jodidiepäpuhtaudet (ppb)
A	AC4/43	10	224	1400ppm CH_3CO_3H	115	2	120	30
B	AC4/42	10	224	400ppm CH_3CO_3H	115	2	n. 40	N/A
C	AC4/40	10	224	280ppm CH_3CO_3H	115	2	n. 20	N/A
D	AC4/41	10	224	280ppm CH_3CO_3H	100	2	n. 20	N/A

Panoskokeet

Panoskokeissa karbonylaatiolla valmistettu etikkahappo kuumennettiin pullossa 115 °C:seen ennen käsittelyreagenssien lisäämistä injektioruiskulla suoraan nesteeseen. Seosta kuumennettiin sitten 1 tunnin ajan ennen kuin 85 % haposta oli tislautunut pullosta ja analysoitu. Sarja panoskokeita suoritettiin erilaisia vahvoja happoja käyttäen. Tulokset on esitetty taulukossa 3. Taulukosta 3 voidaan nähdä vertaamalla koetta 9 kokeeseen 2 taulukossa 1, että panosmenetelmä tuottaa parempilaatuisen tuotteen kuin jatkuva menetelmä.

Taulukko 3

Esimerkin	Käsittely	Etikkahappotuote Permanganaattiaika (h)
9	500 ppm H_2O_2	>6
10	140 ppm H_2O_2	2,5
11	140 ppm 50 ppm H_2SO_4	9,5
12	140 ppm 50 ppm H_3PO_4	2
13	140 ppm H_2O_2 250 ppm H_3PO_4	6
14	70 ppm H_2O_2	0,7
15	70 ppm H_2O_2 50 ppm MSA	3,5
16	70 ppm H_2O_2 50 ppm TFA	0,8
17	70 ppm H_2O_2 1 % Amberlyst 15	1,5
Vert. P	140 ppm H_2O_2 1 % etikkahappoanhydridi	2,3

MSA = Metaanisulfonihappo

TFA = Trifluorietikkahappo

Amberlyst = vahvasti hapan ioninvaihtohartsi

Lisäaineet rikkiepäpuhtauksien vähentämiseksi

Sarja panoskokeita suoritettiin panostislaamalla jatkuvan käsittelyn tislauskolonnista saatu esikuumentimen sisältö tai tätä sisältöä jäljitellen valmistettu liuos

kuumentamalla yhdessä etikkahappoa, vetyperoksidia ja rikkihappoa. Panostislaus suoritettiin erilaisten metallisuolojen läsnä ollessa ja ilman niitä. Kattila- ja tislausfraktioiden rikkipitoisuus analysoitiin tislauksen aikana ja tulokset on esitetty taulukossa 4 (a) - (f). Tulokset osoittavat kaikki testatut suolat, kaliumasetaatin, hopeanitraatin, kalsiumnitraatin, magnesiumhydroksidin ja kupari(I)oksidin tehokkaiksi alentamaan puhdistetun hapon rikkikontaminaatiota.

Kaksi jatkuvaa koetta suoritettiin käyttäen edellä esitettyä jatkuvan käsittelyn laitetta. Epäpuhdas etikkahappo, joka sisälsi 224 ppb jodidia ja jonka permanganaattiaika oli 0,2 tuntia, käsiteltiin 115 °C:ssa 500 ppm:llä vetyperoksidia ja 50 ppm:llä rikkihappoa käsittelijässä 1 tunnin viipymäajalla ennen niiden viemistä tislauskolonniin. Metallisuola (75 ppm kaliumasetaattia tai 20 ppm hopeanitraattia) lisättiin tislauskolonnin esikuumentimeen. Tulokset on esitetty taulukossa 5. Jodidiepäpuhtauksien poisto hopeanitraatin läsnä ollessa oli marginaalisesti parempi kuin kaliumasetaatin läsnä ollessa. Tislauskolonnin esikuumentimesta löydettiin kiintoaine (jonka IR-analyysi osoitti sulfaattisuolaksi). Tislauskolonnin ylävirrat sisälsivät alle 2 ppm rikkiä kun suoloja käytettiin.

Taulukko 4

Metallisuolojen panostestaus rikkiepäpuhtauksien vähentämiseksi

(a) Koe 18 - ei metallisuolaa

Fraktio	Rikkiä kattilassa ppm	Rikkiä tislausfraktiossa
3	noin 350	2
6	noin 570	<2
9	noin 850	2
12	noin 1 110	3
14	noin 1 710	11
18	noin 4 430	44
21	34 000	550

(b) koe 19 - 1 % kaliumasetaattia lisätty

Fraktio	Rikkiä kattilassa ppm	Rikkiä tislausfraktiossa
1	500	<2
5	730	<2
10	1 250	<2
14	2 780	<2
16	5 290	<2

(c) Koe 20 - 1 % hopeanitraattia lisätty

Fraktio	Rikkiä kattilassa ppm	Rikkiä tislausfraktiossa
1	500	2
5	730	2
10	1 600	<2
12	3 315	<2
14	8 825	<2

(d) Koe 21 - 1% kalsiomnitraattia lisätty

Fraktio	Rikkiä kattilassa ppm	Rikkiä tislausfraktiossa
1	500	<2
5	730	2
10	1 250	2
14	2 780	<2
16	5 290	2

(e) Koe 22 - 1 % magnesiumhydroksidia lisätty

Fraktio	Rikkiä kattilassa ppm	Rikkiä tislausfraktiossa
1	500	<2
5	685	<2
10	1 080	<2
14	2 070	<2
16	3 965	<2

(f) Koe 23 - 1 % kupari(I)oksidia lisätty

Fraktio	Rikkiä kattilassa ppm	Rikkiä tislausfraktiossa
1	500	2
5	785	2
10	1 900	2
12	4 480	2

Taulukko 5

Jatkuva käsittely - metallien lisäys rikkiepäpuhtauksien vähentämiseksi

Ajo nro	Esikuumentimen Syöttö	Esikuumentimen sisaltö	Virtausaika/ päivää	Tuotehappo		
				Permanganaattiaika (h)	Kokonaisjodidi (ppb)	Rikki (ppm)
115	75 ppm KOAc	3.5% KOAc	1 1/2	>6	11	N/A
			4 1/2	>6	41	N/A
			7	6	14	N/A
			9	3 1/2	N/A	N/A
			9 1/2	6	N/A	N/A
			10 1/2	3.5	N/A	<0.2
			11	2.5	N/A	<0.2
			11 1/2	2.5	23	<0.2
			13	5	16	N/A
115 ajon keskiarvo			-	noin 6	16	<0.2
116	20 ppm $AgNO_3$	1% $AgNO_3$	1	>7	2	<0.3
			3	>6	5	<0.3
			6 1/2	>5	13	<0.3
			7 1/2	6	12	<0.3
			9	>6	12	<0.3
			11	5	16	<0.3
116 ajon keskiarvo			-	noin 6	11	<0.3

Taulukko 5 jatkoa:

Huomautukset (1) Käsittelijäolosuhteet =

Lämpötila = 115 °C

Viipymis aika = 1 h

H_2O2-käsittely = 500 ppm

H_2SO_4-käsittely = 50 ppm

(2) Ajokeskiarvoissa on otettu huomioon kaikki toimintajakson aikana saadut analyysitulokset (joista vain joitakin on esitetty taulukossa)

(3) Epäpuhdas etikkahapposyöttö = Kokonaisjodidi NAA:lla = 224 ppb, permanganaattiaika = 0,2 h.

Lisäaineet peroksiylimäärän vähentämiseksi

Suoritettiin panoskoe osoittamaan, että metallisuoloja voidaan käyttää proksidiylimäärän vähentämiseen epäpuhtaan karboksyylihapon vetyperoksidikäsittelyn jälkeen.

500 ml etikkahappoa panoskäsiteltiin 500 ppm:llä vetyperoksidia ja 50 ppm:llä rikkihappoa 115 °C:ssa tunnin ajan. Tämän jälkeen peroksidipitoisuuden todettiin olevan 220 ppm (vetyperoksidina). 425 ml happoa tislattiin sitten pois. Tisleen peroksidipitoisuus oli 199 ppm.

Samanlainen näyte käsiteltiin samoin kuin edellä, jolloin 1 h jälkeen peroksidipitoisuus oli 236 ppm. Kaliumasetaattia lisättiin sitten etikkahappoon, jolloin kokonaispitoisuudeksi saatiin 7 % p/p ennen kuin oli koottu 425 ml tislettä, jonka peroksidipitoisuus oli 34 ppm.

On osoitettu, että jatkuvassa menetelmässä metallisuola voitaisiin lisätä tislaus/haihdutusvaiheeseen (b) vähentämään peroksidiylimäärän tislautumista puhdistettuun happotuotteeseen. Metallisuolat voivat vähentää myös rikin tislautumista, jos vaiheessa (a) on käytetty rikkihappoa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä epäpuhtaiden karboksyylihappojen puhdistamiseksi, jotka hapot on valmistettu karbonyloimalla sopiva reagenssi karbonylointikatalyytin ja jodidipromootterin läsnä ollessa ja jotka sisältävät jodidia ja hapettuvia epäpuhtauksia, t u n n e t t u siitä, että

(a) epäpuhdas karboksyylihappo saatetaan kosketuksiin vetyperoksidin kanssa, ja

(b) vaiheessa (a) saadusta tuotteesta otetaan talteen puhdistettu karboksyylihappo, jonka jodipitoisuus ja hapettavien epäpuhtauksien pitoisuus ovat alentuneet, tislaamalla tai haihduttamalla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karboksyylihapossa on korkeintaan 6 hiiliatomia.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karboksyylihappo on etikkahappo.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe (a) suoritetaan vahvan hapon läsnä ollessa.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vahva happo on rikkihappo.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe (b) suoritetaan metallisuolan läsnä ollessa puhdistetun karboksyylihapon rikkikontaminaation pienentämiseksi.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallisuola on kalium-, kalsium- ja/tai hopeakarboksylaatti- ja/tai -nitraattisuola ja/tai kalium- ja/tai magnesiumhydroksidi ja/tai kupari(I)oksidi.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallisuola on kaliumasetaatti.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe (b) suorite-

taan metallisuolan läsnä ollessa puhdistetun karboksyylihapon peroksidikontaminaation pienentämiseksi.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallisuola on kalium-, hopea- ja/tai kalsiumkarboksylaattisuola ja/tai kalium- ja/tai magnesiumhydroksidi ja/tai kupari(I)oksidi.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallisuola on kaliumasetaatti.

12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe (b) käsittää fraktiotislauksen, jossa on ylä- ja alavirtaus sekä puhdistetun karboksyylihapon nestesivuvirta.

13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe (a) suoritetaan yhdessä vaiheen (b) kanssa tislauskolonnissa.